

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-293144

(43)Date of publication of application : 26.10.1999

(51)Int.Cl.

C09C 3/10

C09C 1/56

C09D 11/00

(21)Application number : 10-101602

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 13.04.1998

(72)Inventor : IKEDA ISATO  
ANDO NOBUYUKI  
KUWAMOTO TOMOYUKI  
NAGASHIMA TERUHISA

## (54) PROCESSING PIGMENT, ITS PRODUCTION AND USE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a new processing pigment having a high pigment content, excellent dispersibility in various kinds of media, capable of easily forming stable fixed images in high addition amounts without inhibiting the fixing property of a liquid recording medium, even when added to the liquid recording medium, and having various kinds of excellent physical properties such as electric characteristics.

**SOLUTION:** This processing pigment is obtained by mixing and dispersing a pigment with a block or graft type polymer comprising (A) a segment having at least one functional group selected from the group consisting of amino group, amide group, carboxyl group, sulfonic group, phosphoric group, phenolic hydroxyl group,  $P(=O)(R_1)(OH)$  group [ $R_1$  is a hydrocarbon group or an OR ( $R$  expresses a hydrocarbon group) group], cyclic acid anhydride-containing group, alkyl ester group, double bond group, alkoxyisilyl group, epoxy group, thioepoxy group, oxazoline group, aziridine group and isocyanate group and (B) a segment comprising a crystalline polymer chain having a side chain structure.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 08.04.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

特開平11-293144

(43)公開日 平成11年(1999)10月26日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

FI

C09C 3/10

C09C 3/10

1/56

1/56

C09D 11/00

C09D 11/00

審査請求 未請求 請求項の数14 OL (全 25 頁)

(21)出願番号

特願平10-101692

(22)出願日

平成10年(1998)4月13日

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 池田 勇人

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72)発明者 安道 信行

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72)発明者 桑本 知幸

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(74)代理人 弁理士 八田 幹雄 (外1名)

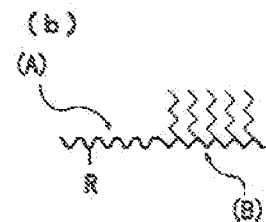
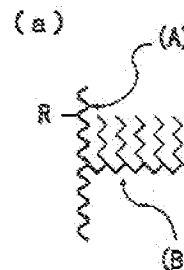
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 加工顔料、その製造方法および用途

(57)【要約】

【課題】 高い顔料含有率を有する一方で各種媒体への分散性に優れ、また液状記録媒体に添加した場合において当該記録媒体の定着性を阻害することがなく高添加量としても安定な定着画像を容易に形成でき、かつ電気的特性等の諸物性にも優れた新規な加工顔料を提供する。

【解決手段】 アミノ基、アミド基、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、フェノール性水酸基、 $-P(=O)(R^1)(OH)$ 基〔 $R^1$ は炭化水素基または $-OR$ ( $R$ は炭化水素基を示す)基を表す〕、環状酸無水物含有基、アルキルエステル基、二重結合基、アルコキシシリル基、エポキシ基、チオエポキシ基、オキサゾリン基、アジリジン基、およびイソシアネート基からなる群から選ばれてなる少なくとも1つの官能基を1個以上有するセグメント(A)と、側鎖構造を有する結晶性ポリマー鎖であるセグメント(B)とからなるブロックないしグラフト型の重合体を、顔料と混合分散して得られることを特徴とする加工顔料。



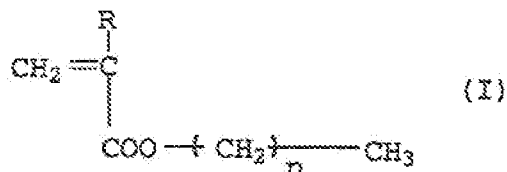
【特許請求の範囲】

【請求項1】 アミノ基、アミド基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、フェノール性水酸基、-P(=O)(R<sup>1</sup>)(OH)基[R<sup>1</sup>は炭化水素基または-OR(Rは炭化水素基を示す)基を表す]、環状酸無水物含有基、アルキルエステル基、二重結合基、アルコキシシリル基、エポキシ基、チオエポキシ基、オキサゾリン基、アジリジン基、およびイソシアネート基からなる群から選ばれてなる少なくとも1つの官能基を1個以上

有するセグメント(A)と、側鎖構造を有する結晶性ポリマー鎖であるセグメント(B)とからなるブロックないしグラフト型の重合体を、顔料と混合分散して得られることを特徴とする加工顔料。

【請求項2】 前記セグメント(B)が、次の一般式(I)で示される単量体を主構成単位として含有するポリマー鎖からなるものである請求項1に記載の加工顔料。

【化1】



(式中、Rは水素またはメチル基を表し、またnは15~32の整数、より好ましくは18~32の整数、さらに好ましくは21~32の整数である。)

【請求項3】 前記顔料が酸性顔料であり、前記セグメント(A)の官能基が、アミノ基、アミド基、エポキシ基、チオエポキシ基、オキサゾリン基、アジリジン基およびイソシアネート基のうちの少なくともいずれかである請求項1または2に記載の加工顔料。

【請求項4】 前記顔料が塩基性顔料であり、前記セグメント(A)の官能基が、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、フェノール性水酸基、-P(=O)(R<sup>1</sup>)(OH)基[R<sup>1</sup>は炭化水素基または-OR(Rは炭化水素基を示す)基を表す]および環状酸無水物含有基のうちの少なくともいずれかである請求項1または2に記載の加工顔料。

【請求項5】 前記顔料が中性顔料であり、前記セグメント(A)の官能基が、アルキルエステル基および二重結合基のうちの少なくともいずれかである請求項1または2に記載の加工顔料。

【請求項6】 前記酸性顔料がカーボンブラックである請求項3に記載の加工顔料。

【請求項7】 前記セグメント(A)の官能基が、エポキシ基、チオエポキシ基、オキサゾリン基、アジリジン基およびイソシアネート基のうちの少なくともいずれかである請求項6に記載の加工顔料。

【請求項8】 前記カーボンブラック100重量部に対して、前記重合体1~1000重量部がグラフト化されてなるものである請求項6または7に記載の加工顔料。

【請求項9】 アミノ基、アミド基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、フェノール性水酸基、-P(=O)(R<sup>1</sup>)(OH)基[R<sup>1</sup>は炭化水素基または-OR(Rは炭化水素基を示す)基を表す]、環状酸無水物含有基、アルキルエステル基、二重結合基、アルコキシシリル基、エポキシ基、チオエポキシ基、オキサゾリン基、アジリジン基、およびイソシアネート基からなる群から選ばれてなる少なくとも1つの官能基を1個以上有するセグメント(A)と、側鎖構造を有する結晶性ポ

リマー鎖であるセグメント(B)とからなるブロックないしグラフト型の重合体を、顔料と、疎水性溶剤中にて加熱混合することを特徴とする請求項1~8のいずれかに記載の加工顔料の製造方法。

【請求項10】 疎水性溶剤が、炭化水素系溶剤である請求項9に記載の製造方法。

【請求項11】 請求項1~9のいずれかに記載の加工顔料を着色剤成分として、疎水性溶剤中に分散配合してなることを特徴とする記録媒体液。

【請求項12】 請求項1~9のいずれかに記載の加工顔料を配合してなることを特徴とする液体現像剤。

【請求項13】 請求項1~9のいずれかに記載の加工顔料を配合してなることを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項14】 請求項1~9のいずれかに記載の加工顔料を配合してなることを特徴とする感熱転写インク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術の分野】本発明は、加工顔料、その製造方法および用途に関するものである。さらに詳しくは、疎水性の各種媒体に対する分散安定性に優れた加工顔料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】例えば、カーボンブラックに代表される各種顔料は、そのまま単独で使用されるよりも、着色、補強、充填等といった機能を付与する目的で、種々の用途における各種組成物中に添加されて使用される場合が多い。

【0003】しかしながらこのような顔料、特にその一次粒子径がサブミクロン以下である微粒子、の多くは、粒子間の凝集力に比べて他の物質、例えば、水、有機溶剤あるいは有機高分子といったものとの親和力が弱く、二次凝集を生じやすい。従って、上記したような各種組成物においてより優れた特性を得ようとする場合、これ

ら固体微粒子をいかに均一に分散させるかが問題となる。

【0004】この問題を解決するために、固体微粒子の表面を各種の界面活性剤や樹脂で被覆して、固体状または液状の媒体との親和力を高めることにより、固体微粒子を均一に混合または分散する方法が数多く検討されている。

【0005】例えば、カーボンブラックに関して、

(1) 重合性単量体をカーボンブラック共存下に重合させることにより得られるカーボンブラックグラフトポリマーは、重合性単量体の種類を適当に選択することにより、親水性および／または親油性を適宜変えることができるため注目されている(例えば、特公昭42-22047号、特公昭44-3826号、特公昭45-17248号、米国特許3557040号)。

【0006】また、(2) エポキシ基やアジリジン基などの反応性基を分子内に有する重合体をカーボンブラックと反応させて得られるカーボンブラックグラフトポリマーも提案されている(特公平2-24868号、特公平6-27269号)。

【0007】しかしながら、上記(1)の方法で得られるカーボンブラックグラフトポリマーの収率は数%~10数%と低く、大半はビニル系ホモポリマーの形で存在し、カーボンブラックの表面処理効率は極めて低いものであった。このため、他の物質との親和性は期待した程には改良されず、混合または分散条件によって分散状態が異なる場合が多々あった。

【0008】また上記(2)のカーボンブラックグラフトポリマーは各種の物質への分散性がかなり改良されたものであったが、このカーボンブラックグラフトポリマーは、該重合体がカーボンブラックとの反応性を有する官能基を有するもののその重合鎖が、親油性あるいは親水性のいずれかの特性しか有しないものであったため、カーボンブラックに対するグラフト効率という面と、当該グラフト化された重合鎖によって付与しようとする各種目的媒体への分散性向上という面の多くの場合において相反する要求の双方を十分に満足することが困難であった。

【0009】それゆえ、①該カーボンブラックグラフトポリマー中のカーボン含有量を大きくできない、②極性の高い媒体、例えばアルコール、セロソルブ系溶剤等、あるいは極性の低い媒体、例えば炭化水素系溶剤やシリコン系溶剤等には十分な分散性を付与できない、③有機溶剤中でのグラフト化が難しいなどといった問題点を有していた。

【0010】また、前記特公平6-27269号においては、カーボンブラックと、1分子当り1~2個のエポキシ基および／またはチオエポキシ基を分子内に有する重合体とを50~250℃の温度条件下に攪拌混合して反応させることによりカーボンブラックグラフトポリマ

ーを製造する方法が開示されている。この方法によれば、重合体の分子内に存在する反応性基がカーボンブラックの表面官能基と極めて効率良く反応し、各種物質への分散性が優れたカーボンブラックグラフトポリマーが得られるものであった。このように固体微粒子と反応性ポリマーとを溶融混練して、固体微粒子表面にポリマー鎖をグラフト化することにより改質したものは、良好な分散性を得ることができる有望なものである。

【0011】しかしながら、このように固体微粒子と反応性ポリマーを溶融混練、例えばニーダー、ボールミル等で混練する場合、固体微粒子に対する反応性ポリマーの配合比率を低くすると、固体微粒子表面全体を均一にポリマーグラフト鎖で被覆することが困難となるため、必然的に得られる表面改質処理微粒子における固体微粒子の含有量が少なくなり、必要とされる固体微粒子本来の特性が減殺されてしまう場合が少なくなかった。また、例えば、反応性ポリマーの分子量が低いものであったり、1分子当り反応性基の数が多いたるものと、グラフト化が十分に行なわれなかったり、あるいはゲル化が生じたりするというように、使用可能な反応性ポリマーに関し、例えば官能基数、分子量などといった制限が多いものであり、また所望の分散液を得るためにはこのような溶融混練操作の後さらに分散媒液に分散させる操作が必要となるためにプロセスとして複雑なものとなるといった問題が残るものであった。

【0012】インクジェット記録法は、いわゆるインクと称される記録媒体液を液滴流として飛翔させ、記録部材に付着させて記録を行なうものである。インクジェット記録法には、記録媒体液の液滴の発生および制御方法によって種々の方法が提唱され実用化されている。例えば、液滴の発生方法としては、①インク室の壁面の一部を圧電素子(ピエゾ素子)で構成し、ここに記録信号を与えて、インキを加圧し、該信号に応じて液滴を発生させる圧電加圧方式、②インク室内の記録液に記録信号に対応した熱エネルギーを与え、インクに気泡を発生させその圧力で液滴を発生させる加熱加圧方式が実用化されている代表的なものであり、その他にも③比較的高圧でノズルからインキを噴射させ飛行中に表面張力と帯電とによって粒子化させる方式、④比較的低圧でインキを噴射させて超音波振動を重畳させる方式、⑤メニスカスで球形になったインキを高い電界で吸引する方式などが知られている。

【0013】このようなインクジェット記録法において用いるインクすなわち記録媒体液に対しては、吐出条件(例えば、圧電素子の駆動電圧、駆動周波数、吐出オリフィスの形状と材質、吐出オリフィス径等)に適合した液物性(粘度、表面張力、電導度等)を有していること、長期保存に対して安定でインクジェット装置の日詰りを生じないこと、被記録材(紙、フィルム等)に対して定着が速くかつ確実であって、しかもドットの周辺が

滑らかでにじみの小さいこと、形成されたインク画像の色調が鮮明で濃度が高いこと、形成されたインクの画像の耐水性、耐光性が優れていること、インク周辺材料（収納器、連結チューブ、シール材等）に対し腐食性がないこと、集気、毒性が少なく、引火性等の安全性に優れたものであること等の諸特性を備えることが要望される。

【0014】従来、インクジェット記録法において用いられる記録媒体液としては、基本的に着色剤成分としての染料とその溶媒とから組成されるものが主として用いられていた。このためその記録媒体液の物性は、用いられる染料固有の性質に左右されるところが大きく、例えば、水溶性の染料を含む記録媒体液を用いてインクジェット記録を行なった場合、得られたインキ画像が水溶性染料の物性に左右されて、その耐水性、耐光性において劣ったものとなるという欠点があった。またこのような水溶性染料を含んだインキ自体の保存安定性も十分なものではなかった。

【0015】このため、このような染料系のインキに代えて、カーボンブラック等の顔料を着色剤成分として使用した顔料系インキをインクジェット記録法に適用する試みがなされている。この顔料系のインキは、得られたインキ画像の耐光性や耐水性が、染料系のインキによる画像に比べて極めて良好であるという利点がある。しかしながら、一方で、顔料はインキの液媒体に不溶性であるため、インキの液媒体中に顔料を微分散させるには高度な技術を要すると共に、その分散安定性を高めることは非常に困難である。

【0016】上記したようなカーボンブラックグラフトポリマーをバブルジェット記録法に用いる記録媒体液の着色剤成分として用いることも考えられるが、その場合、上記したような問題点に起因して、①カーボンブラック含有量を大きくできず、インク画像の色調を十分に鮮明でかつ高濃度とすることができない、②吐出条件に適合した電導度に設定することが困難である、③安定した分散状態を保持し得ず、長期保存性の面で不十分であるなどといった問題が生じるものであった。

【0017】また、近年、電子写真法を利用した印刷、静電複写などの分野において、高画質化の動きが活発になってきた。すなわち、デジタル技術の進歩により、潜像形成レベルでは従来技術と比較して高精細性を保証できるようになった。しかしながら、静電荷を現像する際に粉体トナーを使用する場合、その粒径が約 $10\mu\text{m}$ 程度であることに起因して、それ程高画質のものが得られていなかった。このため、トナー粒子径が細かい液体現像剤による画像の高精細性が、新たに着目されてきた。

【0018】静電荷潜像用液体現像剤は、周知のごとく、電気絶縁性の有機液体、例えば芳香族炭化水素系溶剤中にトナー粒子を分散させたものであり、トナー粒子は、着色性、荷電性、定着性、分散安定性を必要とす

るために、顔料、樹脂、その他の添加剤から構成されている。液体現像法において、トナー粒子は通常、静電潜像電荷と反対極性に帯電し、これらのトナー粒子が電気絶縁性液体中を潜像電荷に引きつけられ、電気泳動により潜像に移動し、潜像に選択的に付着して現像が行なわれている。

【0019】このような液体現像剤においても、カーボンブラックなどの顔料、あるいは樹脂の分散性の向上が求められており、例えば特開平7-253688号公報においては樹脂成分として、芳香族炭化水素系溶剤に不溶性の高分子に同溶剤に可溶性の高分子をグラフト化させてなるものを使用することが、また特開平7-104524号公報には、着色剤として上記したようなカーボンブラックグラフトポリマーを使用しても良い旨が開示されているが、いずれも十分に安定した分散性を有する液体現像剤を得るには至っていない。またこれらの液体現像剤はインクジェット方式を採用する記録方式（例えば「一之瀬、大庭：「スリットジェット記録方式」 信学論(c) J66-C, 1, 第47~54頁（昭和58年1月）」に記載）にも適用しているが、インクとしては上述した課題があった。

【0020】また感熱転写記録法に代表される感熱転写シートの感熱転写インキ層は、天然ワックスや合成ワックス等のワックスからなるバインダー成分に着色剤を溶解、混練したインキで構成されるのが一般的であった。しかしながら、このようなインキに配合されるワックスは分子量分布が広いために、熱定着に用いられるサーマルヘッドの温度によっては熱転写が不十分となるのみならず、低分子量ワックスが過剰に融解することによって印字のにじみ等が生じ、印刷品質の向上が困難なものであった。またカーボンブラック等の着色剤のワックス中への分散性が十分ではなく、印字濃度のムラ、定着のムラ等も生じ改善が望まれていた。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、新規な加工顔料、その製造方法およびその用途を提供することにある。

【0022】本発明の他の目的は、高い顔料含有率を有する一方で疎水性の各種媒体への分散性に優れ、また液状記録媒体に添加した場合において当該記録媒体の定着性を阻害することがなく高添加量としても安定な定着画像を容易に形成でき、かつ電気的特性等の諸物性にも優れた新規な加工顔料およびその製造方法を提供することにある。

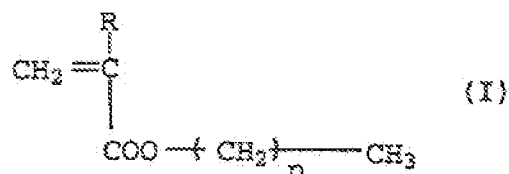
【0023】本発明はさらに、着色剤成分の分散安定性、定着性、定着画像濃度、さらに帯電性、電気抵抗性等の諸性能に優れた液体現像剤、インクジェット用インクおよび感熱転写インクを提供することを目的とする。

【0024】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発

明は、アミノ基、アミド基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、フェノール性水酸基、-P(=O)

(R<sup>1</sup>) (OH) 基 [R<sup>1</sup>は炭化水素基または-OR (Rは炭化水素基を示す) 基を表す]、環状酸無水物含有基、アルキルエステル基、二重結合基、アルコキシシリル基、エポキシ基、チオエポキシ基、オキサゾリン基、アジリジン基、およびイソシアネート基からなる群から選ばれてなる少なくとも1つの官能基を1個以上有するセグメント(A)と、側鎖構造を有する結晶性ポリマー



(式中、Rは水素またはメチル基を表し、またnは15~32の整数、より好

ましくは18~32の整数、さらに好ましくは21~32の整数である。)

【0027】本発明はさらに、前記顔料が酸性顔料であり、前記セグメント(A)の官能基が、アミノ基、アミド基、エポキシ基、チオエポキシ基、オキサゾリン基、アジリジン基およびイソシアネート基のうちの少なくともいずれかである加工顔料を示すものである。

【0028】本発明はまた、前記顔料が塩基性顔料であり、前記セグメント(A)の官能基が、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、フェノール性水酸基、-P(=O) (R<sup>1</sup>) (OH) 基 [R<sup>1</sup>は炭化水素基または-OR (Rは炭化水素基を示す) 基を表す] および環状酸無水物含有基のうちの少なくともいずれかである加工顔料を示すものである。

【0029】本発明はまた、前記顔料が中性顔料であり、前記セグメント(A)の官能基が、アルキルエステル基および二重結合基のうちの少なくともいずれかである加工顔料を示すものである。

【0030】本発明はさらに、前記酸性顔料がカーボンブラックである加工顔料を示すものである。

【0031】本発明はさらに、前記酸性顔料がカーボンブラックであり、かつ前記セグメント(A)の官能基が、エポキシ基、チオエポキシ基、オキサゾリン基、アジリジン基およびイソシアネート基のうちの少なくともいずれかである加工顔料を示すものである。

【0032】本発明はまた、前記カーボンブラック100重量部に対して、前記重合体1~1000重量部がグラフト化されてなるものである加工顔料を示すものである。

【0033】上記諸目的を達成する本発明はまた、アミノ基、アミド基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、フェノール性水酸基、-P(=O) (R<sup>1</sup>) (OH) 基 [R<sup>1</sup>は炭化水素基または-OR (Rは炭化水素基を示す) 基を表す]、環状酸無水物含有基、アルキルエステル基、二重結合基、アルコキシシリル基、エポキシ基、チオエポキシ基、オキサゾリン基、アジリジン

鎖であるセグメント(B)とからなるブロックないしグラフト型の重合体を、顔料と混合分散して得られることを特徴とする加工顔料である。

【0025】本発明はさらに、前記セグメント(B)が、次の一般式(I)で示される単量体を主構成単位として含有するポリマー鎖からなるものである加工顔料を示すものである。

【0026】  
【化2】

基、およびイソシアネート基からなる群から選ばれてなる少なくとも1つの官能基を1個以上有するセグメント(A)と、側鎖構造を有する結晶性ポリマー鎖であるセグメント(B)とからなるブロックないしグラフト型の重合体を、顔料と、疎水性溶剤中にて加熱混合することとを特徴とする加工顔料の製造方法である。

【0034】本発明はさらに、疎水性溶剤が、炭化水素系溶剤である加工顔料の製造方法を示すものである。

【0035】本発明はさらに、上記の加工顔料を着色剤成分として、疎水性溶剤中に分散配合してなることを特徴とする記録媒体液を示すものである。

【0036】本発明はまた、上記の加工顔料を配合してなることを特徴とする液体现像剤を示すものである。

【0037】本発明はまた、上記の加工顔料を配合してなることを特徴とするインクジェット用インクを示すものである。

【0038】本発明はまた、上記の加工顔料を配合してなることを特徴とする感熱転写インクを示すものである。

【0039】

【作用】本発明に係わる加工顔料は、重合体部分を形成する重合体がブロック型ないしはグラフト型のものであるために、より有効なグラフト化と目的媒体に対して優れた分散性を発揮するものである。そして、本発明の加工顔料の重合体部分のうち、外方に配向するセグメント(B)は、側鎖構造を有する結晶性ポリマー鎖、好ましくは上記一般式(I)で示される単量体を主構成単位として含有するポリマー鎖であることから、当該加工顔料は、飽和炭化水素系溶媒等の疎水性媒体に良好な親和性を示し、これらの媒体中に配合した場合における分散性、分散安定性が極めて良好になるが、さらに例えば、これらの媒体中に配合して液体现像剤、インクジェット用インク等の記録媒体液ないし感熱転写インク等の記録媒体剤を調製した場合には、定着性、耐オフセット性、

離型性、流動性、帯電立ち上り性等の諸特性の向上が期待できるものである。

【0040】なお、本明細書でいう「カーボンブラックグラフトポリマー」とは、カーボンブラック部分に重合体部分がグラフト化された微粒子をいう。カーボンブラックグラフトポリマーは、カーボンブラックの一次粒子あるいは数個の凝集体に重合体がグラフト化されたものである。さらに、ここでいう「グラフト化」とは、ドネ(Jean-Baptiste Donnet)らがその著書「カーボンブラック」(1978年 5月 1日株式会社講談社発行)にて定義しているように、カーボンブラックのような基質に対する重合体の不可逆的な付加のことである。

【0041】不可逆的な付加反応を行うことによりカーボンブラック粒子表面部分に対し重合体部分を化学結合させることができ、これにより、上記兩者を確実に結合させることができる。「グラフト化」に用いることができる付加反応には、求電子付加反応、ラジカル付加反応、求核付加反応、付加環化反応がある。

【0042】カーボンブラックは、通常数nm～数百nmの粒子径を持つ。しかし、カーボンブラックは粒子同士の凝集力が大きいので、通常数ミクロン以上の粒子径を持つ凝集体として取り扱われる。また、カーボンブラック同士の凝集力は、カーボンブラックと他の媒体との親和性に比べ著しく大きく、カーボンブラックをサブミクロンで媒体中に分散させることは非常に困難である。一方、カーボンブラックグラフトポリマーは、カーボンブラックの粒子間に重合体部分が有効に入り込み、カーボンブラック同士の凝集力を弱めることができる。さらに、重合体部分が媒体と親和性のある時、カーボンブラックグラフトポリマーはサブミクロンで媒体中に分散できる。

【0043】なお、顔料成分としてカーボンブラック以外の顔料を用い、上記したような本発明に係る重合体成分を複合化させてなる加工顔料は、本発明に係る前記カーボンブラックグラフトポリマーと同様に優れた特性を有し得る。

【0044】なお、本明細書でいう「加工顔料」とは、顔料と、顔料の表面官能基に対して反応性を有する反応性基もしくは相互作用を有する官能基を有する重合体とを分散混合処理して得られたものであり、顔料の一次粒子あるいは数個の凝集体の表面に、重合体が安定して付着した状態のものである。顔料粒子表面への重合体の安定した付着は、顔料粒子表面と重合体との間での何らかの化学結合、例えば上記したようなグラフト化が生じているためであると理論上で考えられるが、分析的にこのようなグラフト化が生じているか否かを示すことはある程度の困難性を伴い、また実際上では、多くの場合、このような化学結合力のみならず物理的付着力も多分に作用しているものと考えられる。

【0045】なお、以下においては、顔料としてカーボンブラックを用い、このカーボンブラックに重合体を複合化させて、加工顔料を得る態様を中心として本発明を説明する。また、本発明の理解をより容易とするために、以下において、当該態様において得られる加工顔料を「カーボンブラックグラフトポリマー」と表現しているが、実際上では、上記に定義したように重合体が「グラフト化」したものもののみならず、より広義な意味で、重合体が複合化したものを含み得るものであることに留意すべきである。

【0046】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施態様に基づきより詳細に説明する。

【0047】本発明のカーボンブラックグラフトポリマーを製造する上で用いられるカーボンブラックとしては、その表面にカルボキシル基、ヒドロキシ基等の官能基を有するものであれば特に限定されず、例えばファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、ランプブラック等のいずれの種類のものを用いることができ、通常の市販品をそのまま使用できるが、中でもカルボキシル基を有するものが好ましい。さらにカーボンブラックとしてはpH7未満、特にpH1～5のカーボンブラックを用いることが好ましい。カルボキシル基を有するカーボンブラックは、酸性カーボンブラックとして容易に入手できるが、中性あるいは塩基性のカーボンブラックを酸化処理することにより得られたものも本発明における原料として好適に用いることができる。カーボンブラックが、カルボキシル基等の官能基を有していない場合、あるいはpH7以上である場合、グラフト化が有効に行なわれないことがある。なお、カーボンブラックのpHの試験法はJIS K 6211によるものである。

【0048】また、カーボンブラックの平均粒子径は0.0005～0.5 $\mu$ m、特に0.001～0.2 $\mu$ mの範囲内であることが好ましい。平均粒子径が0.0005 $\mu$ m未満のカーボンブラックは容易に得られないため、産業上意義が小さい。また、平均粒子径が0.5 $\mu$ mを超える場合、得られたカーボンブラックグラフトポリマーに十分な分散性が付与できないことがある。

【0049】なお、本発明に係る加工顔料の原料として用いられる顔料としては、特に限定されるものではなく、有機顔料でも、無機顔料でも、あるいはそれらの混合物であっても構わない。以下には、これらの顔料としての代表例を挙げるが、本発明において使用可能な顔料はこれら例示されたものに何ら限定されるものではない。

【0050】無機顔料としては、上記したようなカーボンブラック以外に、例えば、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、リトポン、酸化チタン、クロムイエロー、カドミウムイエロー、ニッケルチタンイエロー、ベ

ンガラ、カドミウムレッド、モリブデンレッド、紺青、ウルトラマリン、コバルト青、エメラルドグリーン、その他、アルミナ、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、ケイ砂、クレーム、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、シリカ微粉体、炭化ケイ素、窒化ケイ素、炭化ホウ素、炭化タンゲステン、炭化チタン、酸化セリウムなどの金属酸化物、金属複合酸化物、金属錯塩等の金属化合物の粉末ないし粒子が挙げられる。さらにこのような無機顔料は、チタンカップリング剤、シランカップリング剤もしくは高級脂肪酸金属塩等の公知の疎水化処理剤により処理されたものであったもよい。

【0051】また有機顔料としては、キナクリドン系有機顔料、フタロシアニン系有機顔料、アゾ系有機顔料、イソインドリノン系有機顔料、キノフタロン系有機顔料、イミダゾロン系有機顔料などが好ましい。有機顔料として具体的には例えば、トルイジンレッド、トルイジンマルーン、ハンザイエローG、ハンザイエローGR、ハンザイエロー13G、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、ピラゾロンレッドなどの不溶性アゾ顔料、リトールレッド、ヘリオボルドー、ピグメントスカレット、パーマネントレッド2Bなどの溶性アゾ顔料、アリザリン、インダントロン、チオインジゴマルーンなどの建築染料からの誘導体、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどのフタロシアニン系顔料、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタなどのキナクリドン系顔料、ベリレンレッド、ベリレンスカレットなどのベリレン系顔料、イソインドリノニエロー、イソインドリノンオレンジなどのイソインドリノン系顔料、ベンズイミダゾロンイエローH2G、ベンズイミダゾロンオレンジHL、ベンズイミダゾロンレッドHFT等のイミダゾロン系顔料、ピランスロンレッド、ピランスロンオレンジ等のピランスロン系顔料、チオインジゴバイオレットRH、チオインジゴマゼンタ等のチオインジゴ系顔料、縮合アゾ系顔料、フラバンスロンイエロー、アシルアミドイエロー、キノフタンイエロー、ニッケルアゾイエロー、銅アゾメチンイエロー、ベリノンオレンジ、アンスロンオレンジ、ジアンスラキノニルレッド、ジオキサジンバイオレット等のその他の顔料が例示できる。さらに、上記に例示したもの以外には、カラーインデックス(C. I.)ナンバーにて示すと、C. I. Pigment Yellow 3, 5, 14, 17, 20, 24, 31, 53, 74, 83, 86, 93, 99, 108, 109, 110, 117, 125, 137, 138, 147, 148, 151, 153, 154, 166, 167, 168, C. I. Pigment Orange 16, 38, 51, 55, 59, 61, C. I. Pigment Red 9,

48, 49, 52, 53, 57, 97, 105, 122, 123, 149, 150, 155, 168, 171, 176, 177, 180, 192, 209, 215, 216, 217, 220, 223, 224, 226, 227, 228, 238, 240, C. I. Pigment Violet 19, 29, 30, 32, 37, 39, 40, 50, C. I. Pigment Blue 1, 2, 16, 22, 60, 64, 66 C. I. Pigment Green 36, 37 C. I. Pigment Brown 23, 25, 26, 28 C. I. Pigment Black 1, 7等を挙げるができる。

【0052】なお、過塩素酸、水酸化テトラブチルアンモニウム(TBAH)など、強度の強い酸性試薬や塩基性試薬を用いると、顔料の有する塩基量、酸量を弱いものを含めて全て測定できる(一顔料一、第38巻、第1号、1994年、第2354頁参照)ので、このような方法に従い、顔料を酸性顔料、塩基性顔料または中性顔料のいずれかに分類することができる。また顔料表面をプラズマ処理等することにより各種官能基を導入したもののについても同様に測定することで、分類可能である。一例を挙げれば、カーボンブラックは酸性顔料、フタロシアニンブルーは塩基性顔料、クロムイエローは中性顔料にそれぞれ分類される。

【0053】本発明においては、このような顔料と混合分散して複合化させる重合体として、顔料表面の官能基と反応し得る反応性基(ないしは当該官能基と親和性を有する基)を有するセグメント(A)と側鎖構造を有する結晶性ポリマー鎖であるセグメント(B)とからなるブロックないしグラフト型の重合体を用いる。

【0054】前記ブロックないしグラフト型の重合体のセグメント(A)における、反応性基(ないしは親和性基)として具体的には、例えば、アミノ基、アミド基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、フェノール性水酸基、 $-P(=O)(R^1)(OH)$ 基( $R^1$ は炭化水素基または $-OR$ ( $R$ は炭化水素基を示す)基を表す)、環状酸無水物含有基、アルキルエステル基、二重結合基、アルコキシシリル基、エポキシ基、チオエポキシ基、オキサゾリン基、アジリジン基、およびイソシアネート基等が挙げられ、セグメント(A)は、これらの官能基の少なくとも1種を1個以上有するものとされている。

【0055】特に、前記顔料が酸性顔料である場合には、前記セグメント(A)の官能基が、アミノ基、アミド基、エポキシ基、チオエポキシ基、オキサゾリン基、アジリジン基およびイソシアネート基のうちの少なくともいずれかを有することが、また前記顔料が塩基性顔料である場合には、前記セグメント(A)の官能基が、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、フェノール性水酸基、 $-P(=O)(R^1)(OH)$ 基( $R^1$ は炭化水



素基または $-OR$  ( $R$ は炭化水素基を示す) 基を表す) および環状酸無水物含有基のうちの少なくともいずれかを有することが、さらに、前記顔料が中性顔料である場合には、前記セグメント (A) の官能基が、アルキルエステル基および二重結合基のうちの少なくともいずれかを有することが、それぞれ望ましい。

【0056】なお、上記した $-P(=O)(R^1)(OH)$ 基において、 $R^1$ は炭化水素基または $-OR$ 基 ( $R$ は炭化水素基を表す) を表わし、 $R^1$ 及び $R$ は好ましくは炭素数1~22の脂肪族基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、2-クロロエチル基、2-メトキシエチル基、3-エトキシプロピル基、アリル基、クロトニル基、ブテニル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、メチルベンジル基、クロロベンジル基、フロロベンジル基、メトキシベンジル基等)、または置換されてもよいアリール基 (例えば、フェニル基、トリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、クロロフェニル基、フロロフェニル基、ブromoフェニル基、クロロメチルフェニル基、ジクロロフェニル基、メトキシフェニル基、シアノフェニル基、アセトアミドフェニル基、アセチルフェニル基、ブトキシフェニル基等) 等を表わす。

【0057】またフェノール性水酸基の例としては、ヒドロキシフェノール又はヒドロキシフェニル基を置換基として含有するメタクリル酸エステルもしくはアミド類を挙げることができる。

【0058】さて、顔料表面に吸着しないし反応を遂げて親和性を有するセグメント (A) に対して、本発明において大きな意義を示す、側鎖構造を有する結晶性ポリマー鎖であるセグメント (B) について説明する。

【0059】結晶性ポリマーは、通常、主鎖型の結晶性ポリマー及び側鎖型の結晶性ポリマーに分類され、本発明においては、ブロックないしグラフト型の重合体のセグメント (B) を、側鎖型結晶性ポリマーとする。

【0060】主鎖型の結晶性ポリマーは、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート等に代表される、主鎖自体が並び配向し結晶性 (融点を示す等) が発現される重合体であるのに対し、側鎖型の結晶性ポリマーとは、不飽和二重結合を有しかつ置換基 $X$  (即ち側鎖 $X$ ) を有する下記一般式で示される単量体 (イ) において、側鎖 $X$ が結晶性を有することにより、当該単量体 (イ) を重合させることによって結晶性を発現する重合体のことを指す。

【0061】

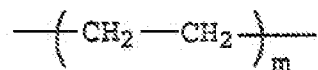
【化3】



【0062】この側鎖型の結晶性ポリマーについて、具体的な例示を行う。前記単量体 (イ) が (メタ) アクリル系モノマーとして、上記一般式 (I) で示される単量体を考える。この場合、一般式 (I) で表される化合物は、一般式 (イ) における $X$ が、エステル結合を介して

【0063】

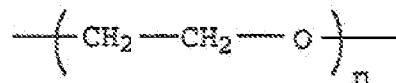
【化4】



【0064】なる結晶性部分を含んでいるものである。また、その他の例としては、一般式 (イ) における $X$ がエステル結合を介して

【0065】

【化5】



【0066】なる結晶性部分を含んでいるものが挙げられる。

【0067】また、この意味においては、 $X$ を結晶部分とし末端に不飽和二重結合を有するマクロモノマーを用いても本願発明に係るセグメント (B) を形成可能である。

【0068】すなわち、主鎖型の結晶性ポリマーの末端に二重結合を有するマクロモノマー同士を、例えば、当該二重結合によって連鎖移動的にさらに重合すれば、この重合によって形成される主鎖に各マクロモノマー残部が結晶性を有する側鎖として結合した形態の重合鎖を得ることができるものである。

【0069】図1は、上記したようなセグメント (A) およびセグメント (B) を有する、本発明に係るブロックないしグラフト型の重合体の構造に関し、概念的な理解を容易とするために設けた説明図である。なお、図1において、便宜上、セグメント (A) 部分は、丸い波線で、セグメント (B) 部分は三角波線で、それぞれ描いている。さらにセグメント (B) における主鎖部と側鎖部との区別を容易となすため、便宜上、それぞれ太線および細線としている。

【0070】図1 (a) はグラフト型重合体の構造例を、図1 (b) はブロック型重合体の構造例をそれぞれ示すものであるが、いずれの形態においても、図中、三角波線でかつ細線で表される部位が、結晶性を呈するものとされる。なお、図中においてこのセグメント (B) の側鎖部は複数存在しているが、必ずしも複数存在する必要はなく、また複数存在する場合であってもその数

は、図1に示すようなものに何ら限定されるものではない。

【0071】次に、顔料としてカーボンブラックを用いた態様について詳述する。

【0072】カーボンブラックにグラフト化させる重合体における、カーボンブラックの表面と反応し得る反応性基としては、カーボンブラック表面に存在する官能基と反応して当該重合体のカーボンブラックへのグラフト化に寄与できるものであれば特に限定されるものではなく各種の反応性基を利用できる。

【0073】ここで、グラフト化をより確実かつ安定なものとするためには、重合体部分が共有結合を介してカーボンブラックに結合することが望まれ、特にエステル結合、チオエステル結合、アミド結合、アミノ結合、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル結合、チオカルボニル結合およびスルホニル結合よりなる群から選ばれる少なくとも1種の結合、さらには、エステル結合、チオエステル結合およびアミド結合よりなる群から選ばれる少なくとも1種の結合であることが望まれる。このような点も考慮すると、反応性基は、エポキシ基、チオエポキシ基、アジリジン基およびオキサゾリン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種または2種以上のものであることが望ましい。カーボンブラックに対する反応性基は必ずしもこれらのみに限定されるものではないが、これらの反応性基以外の基を有する重合体を用いる場合、使用できるカーボンブラックの種類に制限が生ずることがある。重合体が前記反応性基を有するものであることが好ましい理由は、使用できるカーボンブラックの種類や状態にかかわらず、温和な条件においてもカーボンブラックと重合体とが非常に高いグラフト化効率で付加反応することにある。特に、カーボンブラックが上記したようにカルボキシル基を表面官能基として有する場合、カルボキシル基が、エポキシ基、チオエポキシ基、アジリジン基またはオキサゾリン基と熱反応により高収率で不可逆的付加反応を行ない、この付加反応により、カーボンブラック部分と重合体部分に上記した共有結合が形成されるゆえ望ましい。

【0074】これらの反応性基（ないしは親和性基）の重合体中への導入方法としては、一般的には、例えば、WO88/03545（PCT/J P87/00867）に開示されるように、例えば、（1）反応性基（ないしは親和性基）を分子内に有する重合性単量体を必要により他の重合性単量体とともに重合する方法および（2）反応性基（ないしは親和性基）を分子内に有する化合物を、該化合物と反応し得る重合体に反応させて該反応性基（ないしは親和性基）を該重合体に導入する方法があるが、本発明においては、重合体がグラフトないしブロック型構造のものとなされるため、以下に示すようにより特別な合成条件が必要とされる場合がある。

【0075】ブロックないしグラフト型重合体として

は、図2（a）において示すA-B型ブロック共重合体、図2（b）において示すA-B型グラフト共重合体といった単純な構造のものに限られず、図2（c）において示すB-A-B型ブロック共重合体、あるいはより高度な交互ブロック共重合体、図2（d）において示す複数のBセグメントがAセグメントにグラフトしてなる櫛形グラフト共重合体、さらには図2（e）において示す星形状のグラフト共重合体などといった各種のものが含まれる。なお、図中Xは反応性基を表す。図2（f）は、これらの各種のブロックないしグラフト型の重合体がカーボンブラック粒子（CB）表面へ結合した状態を表すものであるが、要は、カーボンブラック粒子表面に結合した状態で、少なくとも1つのセグメント（B）がカーボンブラック粒子表面より外側に向ってある程度の自由度をもって配向できるものであれば、ブロックないしグラフト型重合体はいかなる形態を有するものであってもよく、さらに例えば、セグメント（A）に分類されるものとして複数種のセグメントを有するものであっても、セグメント（A）とセグメント（B）とは異なる性質、例えばこれらの中間的な性質を有する、あるいはグラフト鎖を延長する、グラフト鎖の媒体中での「ゆらぎ」（運動性）を高めるないし低下させるなどといった機能を付する別種のセグメント（以下、（C）セグメントという。）を、これらセグメント（A）とセグメント（B）の中間に配したような形のものなどであってもよい。ここで（C）セグメントは反応性基を有しないものであっても有するものであってもよいが、一般には反応性基を有しないものとするのが、グラフト効率を高める上からは好ましいものと考えられる。さらに場合によっては、この（C）セグメントに相互に架橋し得るような反応基等を導入しておくことも可能である。なお、説明の上から（C）セグメントと称したが、この（C）セグメントも大きく分ければ、上記したようなセグメント（A）かセグメント（B）のいずれかに分類されるものである。

【0076】このブロックないしグラフト型の重合体において、セグメント（A）中に含まれる反応性基としては、カーボンブラック表面に存在する官能基と反応して当該重合体のカーボンブラックへのグラフト化に寄与できるものであれば特に限定されるものではなく上記したような各種の反応性基を利用できる。

【0077】このような反応性基を有するセグメント（A）は、そのセグメント鎖構造上で目的媒体に対し親和性の低いものとするのが望ましい。なお、ここでいう低い親和性とは、あくまで他方のセグメント（B）との対比による相対的なものであるため、目的媒体の種類のかんによって、セグメント（A）は各種の構成とすることができ、一概には特定できない。しかしながら、さらに別の観点からすると、前記セグメント（A）は、カーボンブラックに対し親和性が高いものとするこ

が、顔料に対してより良好な配向性を示すものとなるゆえに望ましい。この点から、顔料がカーボンブラックである場合、前記セグメント(A)は、その主鎖が炭素-炭素結合を主とするもの、より好ましくは、例えばベンゼン環、ナフタレン環、インデン環などのような芳香環を主鎖に含むもので、かつ前記したような反応性基を分子内に有するものとするのが望ましい。

【0078】ただ、セグメント(A)が実質的に高度の縮合多環構造のみで構成されてしまうとセグメント

(A)の剛直性が極端に高まることとなり、カーボンブラックへのグラフト時にカーボンブラック表面へのセグメント(A)の近接が困難な虞れがあるために、適度な線状構造を有することが望ましい。

【0079】上記したように、セグメント(A)の鎖構造は、目的媒体の種類等に応じて、適宜選択し得るものであり、例えば、スチレン系単量体、(メタ)アクリル系単量体、アルキレン系単量体などの単独もしくは共重合による各種ビニル系ポリマー、ポリエステル、ポリエーテル等の(上記反応性基を有する)重合鎖とすること

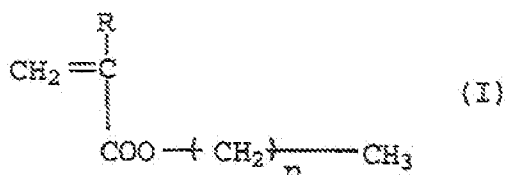
ができるが、このうち、ビニル系ポリマー、特に、芳香環を有するビニル系単量体成分を50モル%以上、より好ましくは、60モル%以上含みかつ反応性基を有するビニル系ポリマーであることが望ましい。

【0080】さらに経済性等を考慮すると特に、スチレン系単量体および(メタ)アクリル系単量体を主とする単独ないし共重合ポリマー、特にスチレン系単量体成分を50モル%以上、さらには60モル%以上含む(上記反応性基を有する)重合鎖が望ましい。

【0081】一方、セグメント(B)は、側鎖構造を有する結晶性ポリマー鎖からなるものである。側鎖構造を有する結晶性ポリマーとしては、特に限定されるものではないが、次の一般式(I)で示される単量体を主構成単位として含有する、好ましくは100~50モル%、より好ましくは100~60モル%、さらに好ましくは100~70モル%含有する、ポリマー鎖が望ましい。

【0082】

【化6】



(式中、Rは水素またはメチル基を表し、またnは15~32の整数、より好ましくは18~32の整数、さらに好ましくは21~32の整数である。)

【0083】上記一般式(I)で示される単量体として具体的には、例えば、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ステアリル、アクリル酸ヘキサデシル、メタクリル酸ヘキサデシル、アクリル酸ヘプタデシル、メタクリル酸ヘプタデシル、アクリル酸ノナデシル、メタクリル酸ノナデシル、アクリル酸アラキル、メタクリル酸アラキル、アクリル酸ベヘニル、メタクリル酸ベヘニル、アクリル酸ペンタシル、メタクリル酸ペンタシル、アクリル酸ヘプタシル、メタクリル酸ヘプタシル、アクリル酸ノナシル、メタクリル酸ノナシル、アクリル酸ドデリアシル、メタクリル酸ドデリアシル等がある。このうち特に好ましくは、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベヘニル、メタクリル酸ベヘニル、アクリル酸ペンタシル、メタクリル酸ペンタシル等である。

【0084】また、このような一般式(I)で示される単量体と共重合可能な単量体としては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-フェニルスチレン、o-クロルスチレン、m-クロルスチレン、p-クロルスチレン等のスチレン系モノマー；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル

ル酸フェニル、α-クロルアクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等の非晶性アクリル酸エステル系または非晶性メタアクリル酸エステル系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸系モノマー；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル系モノマー；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のビニルケトン系モノマー；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物系モノマー；その他、エチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、酢酸ビニルなどの各種ビニル系モノマーなどが挙げられる。

【0085】このような反応性基を有するセグメント(A)と、側鎖構造を有する結晶性ポリマー鎖、例えば、上記一般式(I)で示される単量体を主構成単位として含有するポリマー鎖からなるセグメント(B)とを有するブロックないしグラフト型の重合体を得る方法としては、特に限定されず、公知の種々のブロックないしグラフト型重合体の重合技術と、反応性ポリマーの製造技術を適当に組合せることで製造することができる。

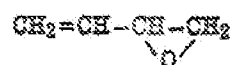
【0086】グラフト型の重合体を得る方法としては、例えば、グラフト鎖となる高分子量体の存在下に、重合開始剤及び重合性単量体を溶液重合、乳化重合、塊状重合又は懸濁重合して主鎖となる重合体を重合する方法が知られている。しかしながら、前記高分子量体がラジカル重合性官能基を持たないものであると、得られるグラフト共重合体には多量のグラフト化されていない重合体が含まれており、グラフト効率が低いという欠点をもっている。それ故、当該高分子量体としてラジカル重合性高分子量体を用いて行なうことが好ましい。このようなラジカル重合性高分子量体は、一般に、「マクロモノマー」と称され、片末端にラジカル重合性基、例えば、(メタ)アクリロイル基、スチリル基などを有する高分子量体であり、例えば、有機溶剤中で片末端カルボキシ基を有する重合体とグリシジル基を有するラジカル重合性単量体を反応させることにより得られるものである(例えば、特公昭43-11224号公報には、有機溶剤中でラジカル重合性単量体をメルカプト酢酸の存在下で、ラジカル重合させて得られるプレポリマーとグリシジルメタクリレートとをジメチルラウリルアミン触媒の存在下で反応させて得る方法が開示されている。)

【0087】従って、例えば、本発明に係るグラフト共重合体を得るには、セグメント(B)を形成する成分としてのラジカル重合性高分子量体(b)存在下に、前記したようなカーボンブラックに対する反応性基を分子内に有する重合性単量体(a)およびその他必要により配合されるセグメント(A)の骨格を形成する重合性単量体(c)重合すればよい。なお、セグメント(B)成分を構成するためラジカル重合性高分子量体(b)としては、上記した所望のポリマー鎖の片末端に反応性基を有するものであればよい。

【0088】カーボンブラックに対する反応性基を分子内に有する重合性単量体(a)としては、

【0089】

【化7】

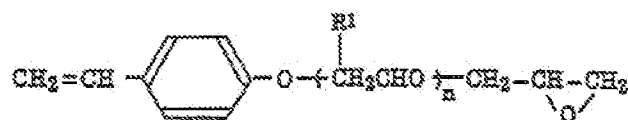


【0090】

【化8】

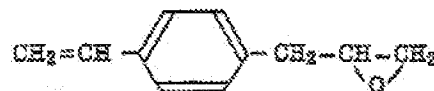


【0099】



【0091】

【化9】



【0092】

【化10】



【0093】

【化11】



【0094】

【化12】



【0095】

【化13】



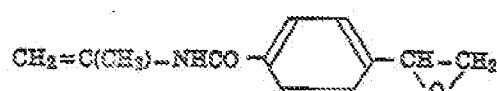
【0096】

【化14】



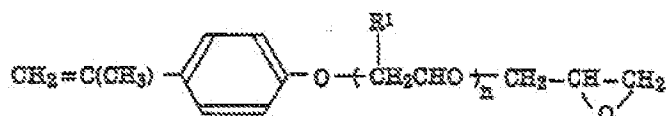
【0097】

【化15】



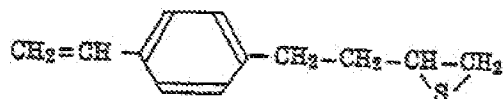
【0098】

【化16】



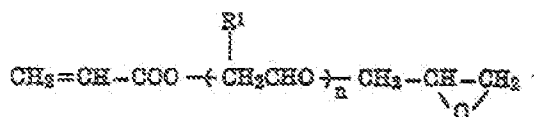
【0100】

【化18】



【0107】

【化24】



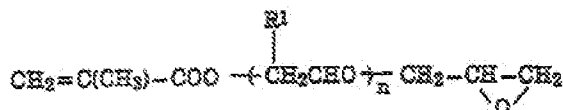
【0101】

【化19】



【0108】

【化25】



【0102】（但し、これらの式中の $\text{R}^1$ は水素またはメチル基を示し、 $n$ は0または1~20の整数である。）等の式で表されるエポキシ基含有重合性単量体類；

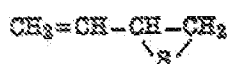
【0103】

【化20】



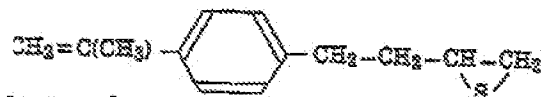
【0109】

【化26】



【0104】

【化21】



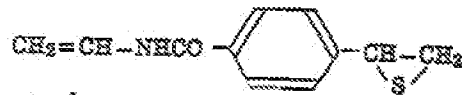
【0110】

【化27】



【0105】

【化22】



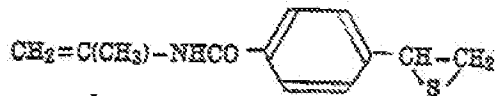
【0111】

【化28】



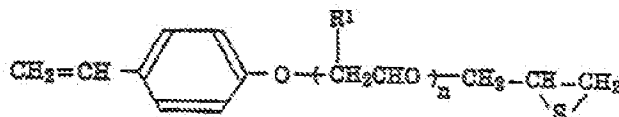
【0106】

【化23】



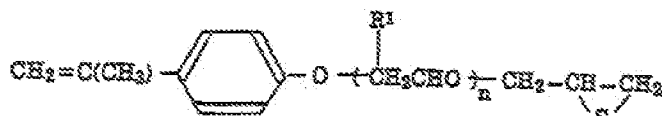
【0112】

【化29】



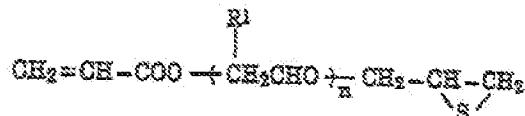
【0113】

【化30】



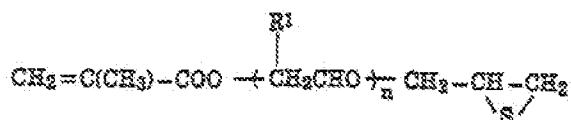
【0114】

【化31】



【0115】

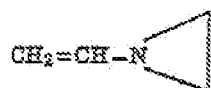
【化32】



【0116】（但し、これらの式中の $\text{R}^1$  および $n$ はエポキシ基含有重合性単量体の場合と同様である。）等で表わされるチオエポキシ基含有重合性単量体類；

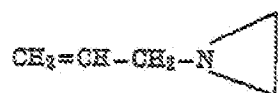
【0117】

【化33】



【0118】

【化34】



【0119】

【化35】



【0120】

【化36】



【0121】

【化37】



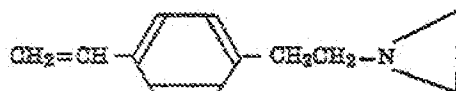
【0122】

【化38】



【0123】

【化39】



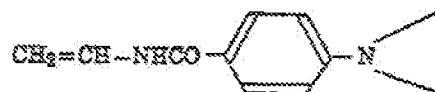
【0124】

【化40】



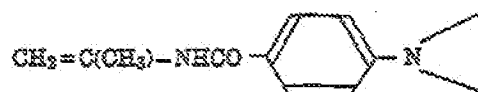
【0125】

【化41】



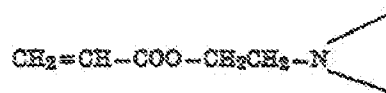
【0126】

【化42】



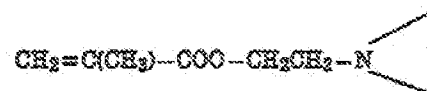
【0127】

【化43】



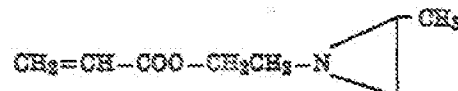
【0128】

【化44】



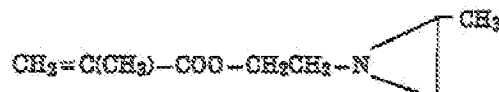
【0129】

【化45】



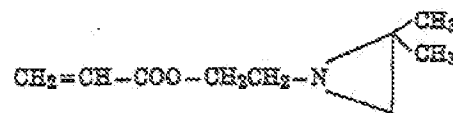
【0130】

【化46】



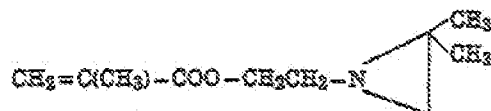
【0131】

【化47】



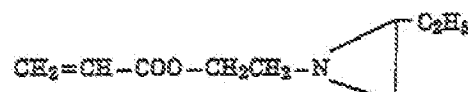
【0132】

【化48】



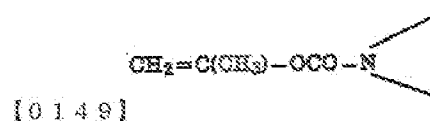
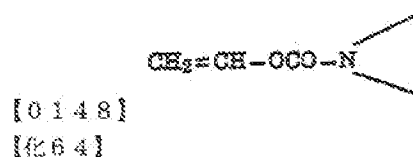
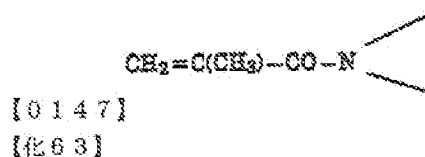
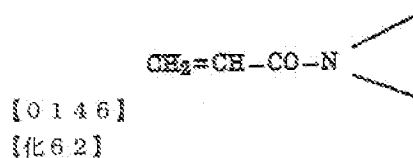
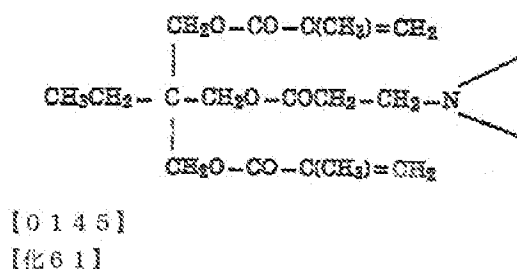
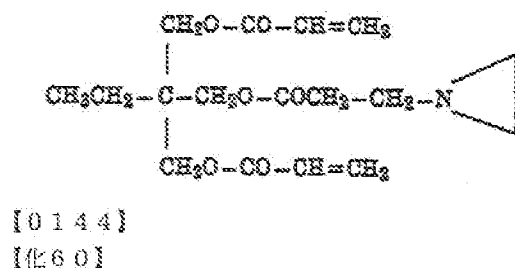
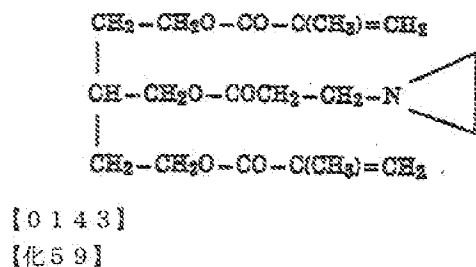
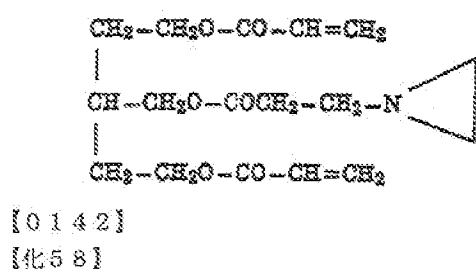
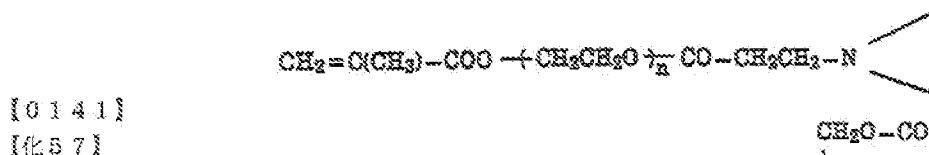
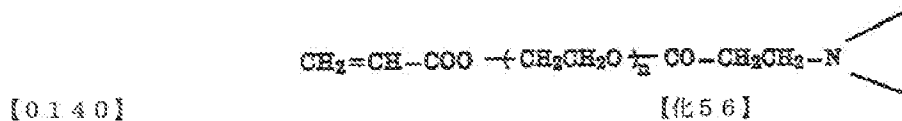
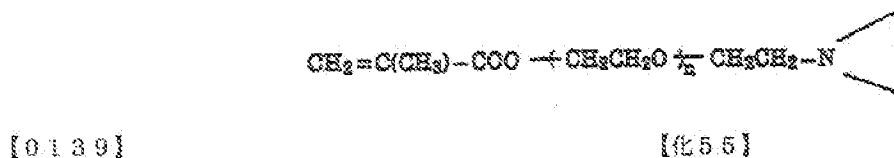
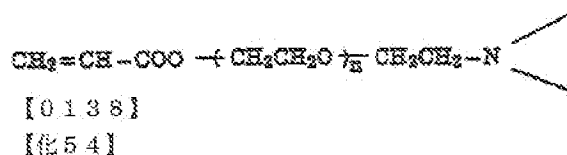
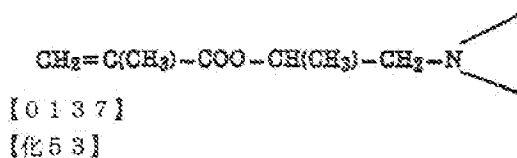
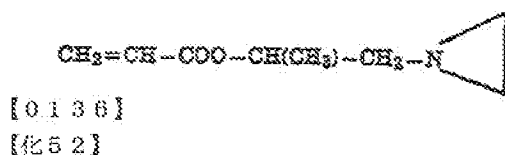
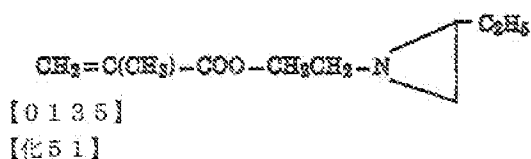
【0133】

【化49】

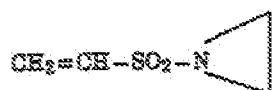


【0134】

【化50】

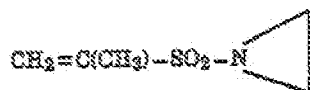


【化85】



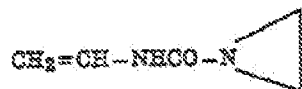
【0150】

【化66】



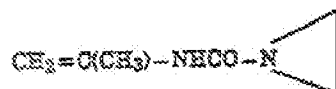
【0151】

【化67】



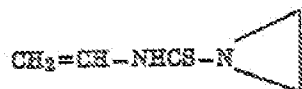
【0152】

【化68】



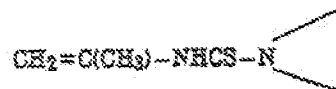
【0153】

【化69】



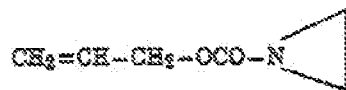
【0154】

【化70】



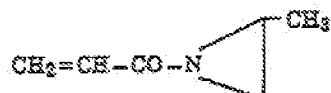
【0155】

【化71】



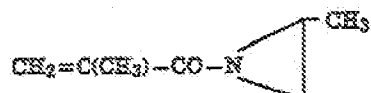
【0156】

【化72】



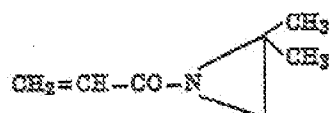
【0157】

【化73】



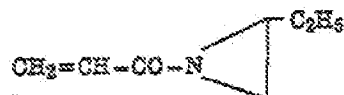
【0158】

【化74】



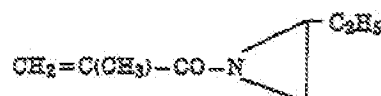
【0159】

【化75】



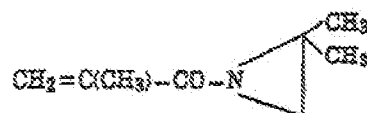
【0160】

【化76】



【0161】

【化77】



【0162】

【化78】



【0163】

【化79】



【0164】

【化80】



【0165】

【化81】



【0166】

【化82】



【0167】

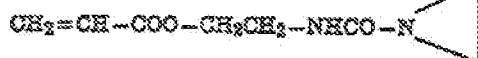
【化83】



【0168】

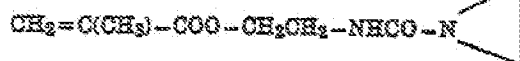
【化84】





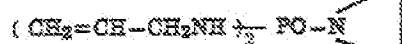
【0169】

【化85】



【0170】

【化86】



【0171】等で表されるアジリジン基含有重合性単量体類；2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-エチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-エチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-エチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4,5-ジメチル-2-オキサゾリンなどのオキサゾリン基含有重合性単量体類；N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-ヒドロキシブチルアクリルアミド、N-ヒドロキシイソブチルアクリルアミド、N-ヒドロキシ-2-エチルヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシシクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-ヒドロキシブチルメタクリルアミド、N-ヒドロキシイソブチルメタクリルアミド、N-ヒドロキシ-2-エチルヘキシルメタクリルアミド、N-ヒドロキシシクロヘキシルメタクリルアミドなどのN-ヒドロキシアルキルアミド基含有重合性単量体類；を挙げることができる。

【0172】また、セグメント(A)を上記したような所望の骨格となすために、必要により使用できる重合性単量体(c)としては、前記単量体(a)ならびに後述するようなセグメント(B)を形成する成分としての上記したようなラジカル重合性高分子量体(b)共重合し得るものであれば特に限定されず、得ようとするセグメント(A)の分子構造に応じて、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-フェニルスチレン、o-クロルスチレン、m-クロルスチレン、p-クロルスチレン等のスチレン系モノマー；アクリル酸、アクリル酸

メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル等のアクリル酸あるいはメタクリル酸系モノマー；エチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリルニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニルピロリドン等の単量体を1種または2種以上適宜用いることができる。

【0173】このような重合体を得る際の重合方法としては、公知の重合方法を用いることができる。例えば、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法、溶液重合法などを挙げることができる。中でも、ラジカル触媒を用いての溶液重合法が好ましい。

【0174】ラジカル触媒としては、通常、ビニル単量体の重合に用いられているものであればいずれも使用できる。代表的なものとしては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物；ベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルパーオクトエート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化化合物等が挙げられ、これらは通常単量体100重量部当たり0.2~10重量部、好ましくは0.5~5重量部の範囲内で使用される。また溶剤としては、用いられる単量体、ラジカル重合性高分子量体の種類に応じて適宜選択される。

【0175】重合終了後、得られた反応性基を有する重合体の溶液をそのままカーボンブラックとの反応に用いることもできるし、また溶液の溶媒を留去して重合体を取り出して用いることもできる。

【0176】本発明で用いることのできるグラフト型重合体を得る別の方法としては、例えば、カーボンブラックに対する反応性基を有する化合物を、該化合物と反応し得る基をセグメント(A)に有しかつこのセグメント(A)にセグメント(B)がグラフトしてなる前駆重合体に反応させて該反応性基を該前駆重合体中に導入する方法を挙げることができる。

【0177】上記化合物としては、例えば、カーボンブラックに対する前記の反応性基の1種を分子内に2個以上有する化合物、カーボンブラックに対する前記の反応性基の2種以上を分子内に有する化合物、カーボンブラックに対する前記の反応性基の1種以上と前記の反応性基以外の官能基とを分子内に有する化合物等を挙げることができる。

【0178】ただし、上記の官能基とはエポキシ基、チ

オキソキシン基、アジリジン基およびオキサゾリン基およびオキサゾリン基以外のものであって、かつ、前記の前駆重合体の有する当該反応し得る基と反応し得るものである。前駆重合体の有する反応し得る基としては例えばイソシアネート基、アミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、ビニル基等を挙げることができる。

【0179】またブロック型の重合体を得る方法としては、例えばアニオンリビング重合法、カチオンリビング重合法、イニフータ法等が知られており、さらに、他の方法としては、セグメント(A)またはセグメント

(B) (本発明においてはセグメント(A)は反応性基を導入するためセグメント(B)の方が好ましい。)の単量体をラジカル重合する際に、チオールカルボン酸、あるいは2-アセチルチオエチルチオール、10-アセチルチオデカンチオール等の分子内にチオエステルとチオール基とを含有する化合物を共存させて重合して得られた重合体を水酸化ナトリウムやアンモニア等のアルカリで処理して、片末端にチオール基を有する重合体とし、得られた片末端にチオール基を有する重合体の存在下でもう一方のセグメントの単量体成分をラジカル重合する方法が知られている。

【0180】従って、本発明に係るブロック共重合体を得るには、上記したような公知の方法を適宜変更し、前記グラフト共重合体を得る場合と同様に、セグメント

(A)の重合性単量体として少なくともその一部に前記したような反応性基を有する重合性単量体(a)を用いて、ブロック共重合体の重合の際にセグメント(A)に反応性基を導入するか、あるいはブロック共重合体の重合後に、このような反応性基をセグメント(A)に導入すればよい。

【0181】この理解のために、ほんの一例を述べると、アニオンリビング法による合成方法として、4-ビニルベンジルリチウムを用い、テトラヒドロフラン中窒素気流中にスチレンを加え、重合した後、低温下でアクリル酸ステアリルを重合させることによりA-Bブロック(スチレン-アクリル酸ステアリル)共重合体を得、その後セグメント(A)の開始末端のビニル基を3-クロロ過安息香酸を使ってエポキシイド基に変換することによってセグメント(A)にカーボンブラックと反応性を有する反応性基を導入することができる。あるいは、4-ビニルベンジルリチウムを用い、テトラヒドロフラン中窒素気流中にスチレンを加え、重合して、セグメント(A)部分を得た後、反応系にグリシジルメタクリレートを加えてセグメント(A)に反応性基を有するセグメントを結合させ、さらにその後、低温下でアクリル酸ステアリルを重合させることによりといった手法を採ることもできる。

【0182】このようにして得られるグラフトないしはブロック型重合体の分子量については特に制限されないが、カーボンブラックに対するグラフト化の効果や、カ

ーボンブラックとの反応時の作業性を考慮すると上記分子量は平均分子量1000~1000000の範囲とすることが好ましく、より好ましくは5000~100000の範囲である。

【0183】また、グラフトないしはブロック型重合体におけるセグメント(A)およびセグメント(B)の分子量としても特に制限されるものではないが、カーボンブラックに対するグラフト効率の面からするとセグメント(A)は平均分子量300~100000の範囲、より好ましくは5000~50000の範囲とすることが好ましく、またカーボンブラックに付与しようとする分散性改質効果の面からするとセグメント(B)は平均分子量1000~100000の範囲、より好ましくは2000~50000の範囲とすることが好ましい。さらに液体現像剤、インクジェット用インキ等の記録媒体液中へ本発明に係るカーボンブラックグラフトポリマーを配合しようとする場合は、セグメント(B)の重量平均分子量としては、2000~300000、より好ましくは5000~100000、さらに好ましくは6000~50000程度のものである。すなわち、重量平均分子量が2000未満であると、カーボンブラックグラフトポリマーの溶液中における良好な分散性が得られない虞れがあるのみならず、セグメント(B)を構成するポリマーの溶解粘度が低くすぎることに起因する、定着安定性の劣化、立体効果が軽減することによる分散安定性の低下等の虞れがあり、一方、重量平均分子量が300000を越えるものであると、末端二重結合の濃度が小さすぎ適切なセグメント(A)の合成が困難等の虞れが大きいためである。

【0184】さらに、グラフトないしはブロック型重合体のセグメント(A)が有する反応性基の数としても特に限定されるものではないが、重合体1分子当たり平均して50~1、より好ましくは20~1程度有することが望まれる。

【0185】次に、本発明に係るカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法について説明する。グラフトないしはブロック型の重合体のカーボンブラックへのグラフト化は、カーボンブラックと、上記したようなグラフトないしはブロック型重合体を加熱混合することにより行うことができるが、良好なグラフト効率を得るためには、反応性基を有するセグメント(A)を、他方のセグメント(B)より目的媒体に対し親和性の低いものとして分子設計しておき、得られるカーボンブラックグラフトポリマーを分散性させようとする前記目的媒体若しくはこれに近い性状を有する媒体からなる分散媒液の存在下で加熱混合することが望ましい。すなわち、この分散媒液は、当該重合体のセグメント(B)に対し高い親和性ないし相溶性を有しセグメント(A)に対しては親和性ないし相溶性の低いものである。

【0186】使用される分散媒液としては、具体的に

は、上記したようにセグメント(B)が疎水性の長鎖(メタ)アクリル系構造を有するものであるため、疎水性溶剤、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、シクロペンタン、デカン、デセン、デカリン、ケロシン、流動パラフィン、ベンゼン、トルエン、キシロール、ジフェニルメタン、ジメチルベンゼン、エチルベンゼン、ジェチルベンゼン、プロピルベンゼン、メチルナフタレン、部分水添されたトリフェニル等の脂肪族ないし芳香族炭化水素系溶剤；ターピン油(例えば、フィッコールターピン(富士興産)、タフニューターピン油P(出光)、ターピンオイル(日石)、ターピン油(昭和シェル)、コスモターピン(コスモ石油)、ターピン(JOMO)、三菱ターピン油(三菱石油)、スタノール(エッソ))等の石油系炭化水素溶剤；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の飽和脂肪酸エステル、オレイン酸ブチル、ひまし油エステルなどの高級脂肪酸エステル類；フタル酸ジ- $n$ -オクチル等のフタル酸エステル；アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル等のアジピン酸エステル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶剤、などあるいはこれらの混合物などが例示できるが、このうち、好ましくは、アイソパーG、H、L(エクソン社製)等のイソパラフィン系脂肪族系飽和炭化水素、オレイン酸ブチル、ひまし油エステル等の脂肪酸エステル、フタル酸ジ- $n$ -オクチル等のフタル酸エステル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル等のアジピン酸エステル、ターピン油等の石油系炭化水素などである。

【0187】このような分散媒液存在下によるカーボンブラックと前記重合体のグラフト化においては、さらに該重合体に該当しないポリマー、重合性単量体等の他の物質を存在させることもできる。

【0188】このグラフト化は、例えば、40~300℃、好ましくは70~250℃の温度下に、0.5~10時間、好ましくは2~5時間攪拌混合することにより行なわれる。反応温度が40℃未満の場合にはグラフト化が進行しないことがあり好ましくない。300℃を超える場合は重合体成分が変質することがあり、好ましくない。

【0189】反応の手順としては、カーボンブラックおよび重合体と、前記分散媒体を反応装置に仕込み、加熱下に混合すればよい。

【0190】このようなグラフト化におけるカーボンブラックと前記重合体との配合割合は、使用される前記重合体の種類、得ようとする製品の用途等に応じて左右されるものであるため、一概には規定できないが、カーボンブラック100重量部に対し、前記重合体1~100重量部、より好ましくは2~500重量部程度とする

ことが望ましい。すなわち、重合体が1重量部未満であると、カーボンブラックの表面性状を十分に改質することが困難となる虞れがあり、一方1000重量部を越えると、カーボンブラックに結合する重合体の量が多くなり、経済的でないのみならず、本来的に要求されるカーボンブラックの特性を損なう虞れがあるためである。

【0191】このようにして得られたカーボンブラックグラフトポリマーは、グラフト化時において使用された分散媒液中に分散されたままの状態、あるいはさらに分散媒液からの分離工程を経て単離された状態で、例えば、記録媒体液等の各種製品の調製に用いることができるが、このような最終製品において用いられる溶剤と同種のことを、前記グラフト化時に使用する分散媒液として使用すれば、分離工程を経ることなくそのまま用いることができるゆえに好ましい。

【0192】以上本発明に係る加工顔料に関し、その一実施態様として、顔料としてカーボンブラックを使用し、ブロックないしグラフト重合鎖をグラフト化してなるカーボンブラックグラフトポリマーの場合を例にとり、説明を行ってきたが、顔料としてカーボンブラック以外の種のものを用いる態様においても、カーボンブラックグラフトポリマーについて上記に説明した内容とほぼ同様の操作にて本発明に係る加工顔料を得ることができる。

【0193】すなわち、前記原料となる顔料表面の官能基と親和性を有するないしは反応性を有する官能基を有するセグメント(A)と、側鎖構造を有する結晶性ポリマー鎖、例えば、上記一般式(1)で示される単量体を主構成単位として含有するポリマー鎖からなるセグメント(B)とを有するブロックないしグラフト型の重合体を得、これを、所定の顔料と混合分散して複合化させればよく、当該ブロックないしグラフト型の重合体を調製するにおいて、セグメント(A)の有する官能基を、顔料種に応じて適宜選択変更する以外は、当該重合体の合成条件、重合度、また顔料との配合割合等は前記したものと同様であるので、説明を省略する。

【0194】セグメント(A)の有する官能基としては、前記したように、例えば、顔料がカーボンブラックと同様に酸性顔料である場合には、例えば、アミノ基、アミド基、エポキシ基、チオエポキシ基、オキサゾリン基、アジリジン基、またはイソシアネート基などの官能基が、また、顔料が塩基性顔料である場合には、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、フェノール性水酸基、 $-P(=O)(R^1)(OH)$ 基[ $R^1$ は炭化水素基または $-OR$ ( $R$ は炭化水素基を示す)基を表す]、または環状酸無水物含有基などの官能基が、さらに顔料が中性顔料である場合には、アルキルエステル基または二重結合基などの官能基が、それぞれ、好ましい。

【0195】酸性顔料に対する官能基をセグメント(A)に有するグラフトないしブロック重合体について

は、上記カーボンブラックグラフトポリマーの説明のところで詳述した通りである。

【0196】塩基性顔料に対する酸性官能基をセグメント(A)に有するグラフトないしブロック重合体を得るにおいては、例えば、アクリル酸、 $\alpha$ および/または $\beta$ 置換アクリル酸(例えば $\alpha$ -アセトキシ体、 $\alpha$ -アセトキシメチル体、 $\alpha$ -(2-アミノ)メチル体、 $\alpha$ -クロロ体、 $\alpha$ -プロモ体、 $\alpha$ -フルオロ体、 $\alpha$ -トリブチルシリル体、 $\alpha$ -シアノ体、 $\beta$ -クロロ体、 $\beta$ -プロモ体、 $\alpha$ -クロロ- $\beta$ -メトキシ体、 $\alpha$ 、 $\beta$ -ジクロロ体等)、メタクリル酸、イタコン酸、イタコン酸半エステル類、イタコン酸半アミド類、クロトン酸、2-アルケニルカルボン酸類(例えば、2-ペンテン酸、2-メチル-2-ヘキセン酸、2-オクテン酸、4-メチル-2-ヘキセン酸、4-エチル-2-オクテン酸等)、マレイン酸、マレイン酸半エステル類、マレイン酸半アミド類、ビニルベンゼンカルボン酸、ビニルベンゼンスルホン酸、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸、ジカルボン酸類のビニル基又はアリル基の半エステル誘導体、およびこれらのカルボン酸またはスルホン酸のエステル誘導体、アミド誘導体の置換基に前記の酸性官能基を含有する化合物などの重合性単量体を、セグメント(B)を形成する成分としての上記したようなラジカル重合性高分子量体(b)と組み合わせて用いることができる。なお、グラフトないしブロック重合に際し、必要に応じて、前記酸性官能基含有重合性単量体におけるカルボキシル基などの酸性官能基を、いわゆる保護基によって保護された状態として重合した後、得られた重合体を脱保護基処理して酸性官能基を出現させる方法により、より確実に酸性官能基をセグメント(A)に出現させることも考えられる。カルボキシル基等の酸性官能基に対する保護基としては、例えば、カルボキシル基に対するテトラヒドロピラニル基などが例示できるが、もちろんこれに限定されるものではなく、公知の各種のものをを用いることが可能である。

【0197】また、セグメント(A)を構成する上記したような酸性官能基含有重合性単量体に代えて、水酸基含有重合性単量体を用いてグラフト重合を行い、得られたグラフト重合体のセグメント(A)に存在する水酸基を、酸無水物で処理し、重合体鎖中の前記水酸基と酸無水物とのハーフエステル化反応により、重合体鎖中にカルボキシル基を導入することによっても、所望のグラフトないしブロック共重合体を得ることもできる。酸無水物としては無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、テトラプロモ無水フタル酸、トリメリット酸等の二塩基酸無水物、脂肪族あるいは芳香族四カルボン酸二無水物等の四塩基酸二無水

物等が挙げられこれらの1種または2種以上を使用することができる。酸無水物の使用量は、カーボンブラックにグラフト化させた重合体中の水酸基1化学当量あたり、0.1~1.1化学当量が適しており、反応条件は希釈剤の存在下あるいは非存在下でヒドロキノンや酸素等の重合禁止剤の存在下あるいは非存在下で50~130℃で反応させることができる。この水酸基と酸無水物のハーフエステル化反応に際し、一般的な文献、例えば新実験化学講座14、「有機化合物の合成と反応(I)」、丸善株式会社発行、昭和52年12月20日発行、第1014頁に記載されている様な触媒を用いることができる。触媒としては酸触媒、塩基性触媒、金属無機塩等が挙げられる。

【0198】また、中性顔料に対する官能基としての二重結合基をセグメント(A)に有するグラフトないしブロック重合体を得るにおいては、当該重合体の重合反応時において二重結合基が存在していても、重合反応で消費されてしまう虞れが大きいので、例えば、まずセグメント(B)を形成する成分として前述したようなラジカル重合性高分子量体(b)存在下に、セグメント(A)の骨格を形成する重合性単量体を重合し、セグメント(A)の主骨格部分とセグメント(B)とからなる前駆体としてのグラフト型重合体を得、その後、さらにセグメント(A)の主骨格部分に設けられた活性点に対する反応性基と二重結合を分子内に有する化合物を、当該前駆体と反応させ、セグメント(A)に二重結合を有する側鎖ないし延長鎖を導入するといった方法により、所望の構造とすることができる。

【0199】なお、前駆体におけるセグメント(A)の主骨格は、後に不飽和二重結合を有する側鎖ないし延長鎖を導入するための活性点(官能基)を有するように分子設計される必要がある。

【0200】ここにおいて活性点(官能基)としては、特に限定されるものではなく、各種のものをを用いることができる。より具体的には、例えば、アルコール性ないしフェノール性水酸基、カルボキシル基、アミノ基、イミノ基、チオール基、シラノール基、イソシアネート基等を挙げることができるが、このうち特に好ましくはアルコール性ないしフェノール性水酸基である。

【0201】一方、このような前駆体におけるセグメント(A)の有する活性点(官能基)に対する反応性基と不飽和二重結合を分子内に有する化合物としては、特に限定されるものではないが、片末端に不飽和二重結合を有し、他方の末端にセグメント(A)における活性点(官能基)と反応性を有する反応性基を有する、両末端の反応性が異なる化合物(ヘテロファンクショナルな化合物)が好ましい。

【0202】この化合物の有する反応性基としては、セグメント(A)における活性点(官能基)と反応性を有するものである限り、特に限定されるものではないが、

イソシアネート基であることが望ましい。反応性基としてイソシアネート基を有する化合物を使用すれば、前記したセグメント(A)の官能基として、アルコール性ないしフェノール性の水酸基、アミノ基、イミノ基、チオール基、シラノール基などを用いることができ、かつ、適当な条件を選択することにより、容易にセグメント

(A)の官能基にイソシアネート基を反応させて結合させ、セグメント(A)に当該化合物の有する不飽和二重結合を導入することができるためである。特にセグメント(A)の官能基がアルコール性ないしフェノール性的の水酸基であると、このイソシアネート基との間で良好な求核反応が生じ、ウレタン結合を形成することができるために好ましい。

【0203】反応基としてイソシアネート基を片末端に有し、他方の末端に不飽和二重結合を有する、イソシアネート基含有不飽和化合物としては、(メタ)アクリロイルイソシアネート、イソシアネートアルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートなどの水酸基含有(メタ)アクリレートとポリイソシアネート化合物との部分反応物、(メタ)アクリル残基を有するポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させて得られるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーなどといったものが例示できる。

【0204】さらに中性顔料に対する官能基としてアルキルエステル基をセグメント(A)に有するグラフトないしブロック重合体を得るにおいては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、ビニルスルホン酸アルキルエステルなどといったアルキルエステル基を有する各種ビニル単量体を、セグメント(B)を形成する成分としての上記したようなラジカル重合性高分子量体(b)と組み合わせて用いることができる。

【0205】また原料となる顔料と上記したようなグラフトないしブロック重合体との複合化においては、顔料表面の官能基と当該重合体のセグメント(A)の有する官能基との結合反応ないしは親和性による付着力が最も効率よく発揮されるように、上記顔料としてカーボンブラックを用いた態様に関して示した条件を適宜変更することが可能である。

【0206】このようにして得られたカーボンブラックグラフトポリマーに代表される本発明に係る加工原料は、疎水性溶剤等への分散性が著しく優れており、また電気絶縁性ないしは良好な電気抵抗性を有していることに加え、前記重合体のセグメント(B)が導入されたことにより離型性、溶融粘性等が優れているため、着色剤、充填剤、補強剤等として各種の用途に好適に用いることができる。

【0207】本発明に係る加工原料ないしカーボンブラックグラフトポリマーの有用かつ代表的な用途としては、またインクジェット記録法において用いられるインクジェット用インクがある。

【0208】本発明に係るインクジェット用インクは、上記したような加工原料ないしカーボンブラックグラフトポリマーを着色剤成分として含むものであれば良く、液媒体ないし他の成分については特に限定されるものではなく、当該記録媒体液を用いるインクジェット記録装置の方式(例えば、圧電加圧方式、加熱加圧方式等)、さらにその吐出条件(例えば、圧電加圧方式においては、圧電素子の駆動電圧、駆動周波数、吐出オリフィスの形状と材質、吐出オリフィス径等、また加熱加圧方式においては、単位時間当りに作用する熱エネルギー量、熱交換エネルギーの種類、吐出オリフィスの形状、吐出オリフィス径等)、さらに被記録剤(紙、フィルム等)の種類等に適合した液物性(粘度、表面張力、電導度、沸点、熱伝導率、水溶性ないし非水溶性等)を有するように、適宜その組成を選択すれば良い。

【0209】使用される液媒体としては、水;例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール等の1価アルコール系溶剤;例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール等の多価アルコール系溶剤;例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルアミルケトン、ジクロヘキサノン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトアルコール系溶剤;例えば、エチルエーテル、ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、あるいはエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系溶剤;例えば、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸フェニル、乳酸エチル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエステル系溶剤;例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン系溶剤;ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶剤;例えば、ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の含窒素環状化合

物系溶剤；例えば、ヘキサン、オクタン、シクロペンタン、ベンゼン、トルエン、キシロール等の炭化水素系溶剤；四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶剤などの各種のものから、前述したような記録媒体に要求される諸特性を満足し得るように適宜選択して、単独あるいは複数種組合せて用いることができるが、上記したように本発明に係る加工顔料ないしカーボンブラックグラフトポリマーの重合体部分のうち外方に配向するポリマー鎖であるセグメント（B）が、疎水性の長鎖ポリ（メタ）アクリル系構造を有することから、疎水性溶剤を用いることが望ましく、さらに、入手の容易さ、経済性、対環境性、記録媒体の調製の容易さ等を考慮すれば、アインパーG、H、L（エクソン社製）等のイソパラフィン系脂肪族系飽和炭化水素、オレイン酸ブチル、ひまし油エステル等の脂肪酸エステル、フタル酸ジ-n-オクチル等のフタル酸エステル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル等のアジピン酸エステル、ターピン油等の石油系炭化水素などの液媒体が望ましい。

【0210】本発明に係る記録媒体液における液媒体に対する上記加工顔料ないしカーボンブラックグラフトポリマーの配合量は、特に限定されるものではなく、例えば、顔料濃度が1～20重量%、好ましくは2～12重量%の範囲内となるように加工顔料ないしカーボンブラックグラフトポリマー量を調整すれば良いが、液媒体100重量部に対し、加工顔料ないしカーボンブラックグラフトポリマー1～100重量部、より好ましくは2～50重量部である。

【0211】また、本発明に係る記録媒体液は、上記したような液媒体と加工顔料ないしカーボンブラックグラフトポリマーからなる着色剤成分とを基本構成成分としてなるものであるが、必要に応じて、例えば、粘度調整剤、表面張力調整剤、pH調整剤、比抵抗調整剤、湿潤剤、赤外線吸収発熱剤などといった各種の添加剤、さらに樹脂成分、また本発明における効果を阻害しない範囲内で、着色剤成分として各種染料および顔料などを添加しても良い。

【0212】粘度調整剤や表面張力調整剤は、主として記録速度に応じて充分な流速でノズル内を流通すること、ノズルのオリフィスにおいて記録媒体の回り込みを防止すること、被記録材へ付与されたときの滲みを防止すること等の目的で添加され得る。

【0213】粘度調整剤および表面張力調整剤としては、使用される液媒体および着色剤成分に悪影響を及ぼさないものである限りにおいて、公知のいずれのものを用いてもよく、粘度調整剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、水溶性（メタ）アクリル系樹脂、ポリビニルピロリドン、アラビアゴム、スターチ等が例示で

き、また表面張力調整剤としては、例えば、ポリエチレングリコールエーテル硫酸、エステル塩等のアニオン系界面活性剤、ポリ2-ビニルピリジン誘導体、ポリ4-ビニルピリジン誘導体等のカチオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン等のノニオン系界面活性剤などといった各種界面活性剤；ジエタノールアミン、プロパノールアミン、モルホリン酸等のアミン酸；水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム等の塩基性物質；N-メチル-2-ピロリドン等の置換ピロリドン等が例示できる。

【0214】これら粘度調整剤および表面張力調整剤は、必要に応じて、それぞれ複数種組合せて用いることができる。また、粘度調整剤および表面張力調整剤の添加量としては、使用される液媒体の種類、着色剤成分の添加量等によっても左右されるが、例えば、記録媒体液100重量部当たり、粘度調整剤0.1～30重量部、表面張力調整剤0.01～10重量部程度が適当である。

【0215】またpH調整剤は、記録媒体液の化学的安定性、例えば、長時間の保存による物性の変化や着色剤成分、その他の成分の沈降や凝集を防止するために所定のpH値となるように必要に応じて添加され得る。pH調整剤としては例えば、低級アルカノールアミン；アルカリ金属水酸化物等の一価の水酸化物；水酸化アンモニウム等が例示できる。

【0216】本発明に係る記録媒体液の液滴を帯電して記録する場合には、記録媒体液の比抵抗が、その帯電特性に重要な因子である。このような記録方式における場合、記録媒体液の比抵抗値を所定の範囲内に調整するように比抵抗調整剤を添加し得る。比抵抗調整剤としては、例えば、塩化アンモニウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム等の無機塩；トリエタノールアミン等の水溶性アミン類および第4級アンモニウム塩等が例示できる。

【0217】また本発明の記録媒体液において使用され得る湿潤剤としては、公知の各種のものを用いることができ、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール等のアルキレングリコール；エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル等のアルキレングリコールないしジアルキレングリコールのアルキルエーテル；グリセリン；メトキシトリグリコール、エトキシトリグリコール等のアルコキシトリグリコール；N-ビニル-2-ピロリドンオリゴマーなどが例示でき、これらを1種または複数種組合せて用いることができる。なお、これらの多くは、液媒体としても作用する。

【0218】本発明に係る記録媒体液を電磁波エネルギー、特に赤外線を使用して加熱して記録する場合には、記録媒体液中に赤外線吸収発熱剤を添加することも望ましい。着色剤成分としての加工顔料がカーボンブラックグラフトポリマーなどである場合には、加工顔料自体が赤外線吸収発熱剤としても作用するものであるが、赤外線吸収発熱剤としてはこれ以外に、例えば、水溶性ニグロシン、変成水溶性ニグロシン、アルコール可溶性ニグロシンなどといった染料、群青、カドミウムイエロー、ベンガラ、クロムイエロー等の無機顔料、アゾ系、トリフェニルメタン系、キノリン系、アントラキノン系、フタロシアニン系等の有機顔料等を用いることが可能である。なお、これらの多くは、着色剤成分としても作用することはもちろんである。

【0219】また本発明に係る記録媒体液の被記録材に付着する際の被膜の形成性、被膜強度を高めるため、例えば、アルキド樹脂、アクリル樹脂、アクリルアミド樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の樹脂成分を添加してもよい。本発明に係る加工顔料ないしカーボンブラックグラフトポリマーの有用かつ代表的な用途としては、また静電荷潜像現像用液体現像剤がある。

【0220】本発明に係る液体現像剤は、上記したような加工顔料ないしカーボンブラックグラフトポリマーを着色剤成分として含むものであれば良く、キャリア液、定着剤ないし他の成分については特に限定されるものではなく、従来公知の種々のものを用いることが可能である。また本発明における効果を阻害しない範囲内で、着色剤成分として各種染料および顔料などを添加しても良い。

【0221】キャリア液としては、無極性溶媒、例えば誘電率が3.5以下で電気絶縁性（体積固有抵抗 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上）の炭化水素系溶剤が代表的に例示できる。さらに、これらの好ましい例としては、沸点が $150 \sim 220^\circ\text{C}$ の範囲にある脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素およびこれらの混合物が挙げられる。具体的には、例えば、アイソパー-G、H、L（エクソン社製）、シェルゾールA、AB（シェル社製）、ナフテゾールL、m、H（日本石油社製）などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。これ以外にも、例えば、前述したようなオレイン酸ブチル、ひまし油エステル等の脂肪酸エステル、フタル酸ジ-n-オクチル等のフタル酸エステル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル等のアジピン酸エステル、ターピン油等の石油系炭化水素などといった疎水性溶媒も好ましく用いられ得る。

【0222】定着剤としては、キャリア液に不溶性もしくは膨潤性を有する樹脂であれば良く、具体的には、例えば、ポリエチレン樹脂、（メタ）アクリル樹脂、スチレン樹脂、酢酸ビニル樹脂、エステル樹脂、アミド樹脂、フェノール変成アルキド樹脂、エポキシ樹脂、アマ

ニ油変成アルキド樹脂、クマロン-インデン樹脂、フェノール-ホルマリン樹脂、ロジン系樹脂、スチレン-ブタジエンゴム、環化ゴムなどが利用される。

【0223】また必要に応じて電荷調整剤を添加することも可能である。電荷調整剤としては、例えば、ナフテン酸、オクテン酸、オレイン酸、ステアリン酸、ラウリン酸などの脂肪酸の金属塩、スルホコハク酸エステル金属塩、特公昭45-5566号公報に記載の油溶性スルホン酸金属塩、特公昭48-25666号公報に記載のアビエチン酸もしくは水素添加アビエチン酸の金属塩、特公昭55-2620号公報に記載のアルキルベンゼンスルホン酸カルシウム塩、特開昭52-107837号公報に記載の芳香族カルボン酸あるいはスルホン酸金属塩、ポリオキシエチル化アルミルアミンのような非イオン界面活性剤、レシチン、アミノ油などの油脂類、ポリビニルピロリドン、多価アルコールの有機酸エステルなどの公知の電荷付与剤、電荷調整剤のすべてが使用可能である。

【0224】さらに本発明に係る加工顔料ないしカーボンブラックグラフトポリマーの有用かつ代表的な用途としては、感熱転写用インクがある。

【0225】本発明に係る感熱転写用インクは、上記したような加工顔料ないしカーボンブラックグラフトポリマーを着色剤成分として含むものであれば良く、バインダーないし他の成分については特に限定されるものではなく、従来公知の種々のものを用いることが可能である。また本発明における効果を阻害しない範囲内で、着色剤成分として各種染料および顔料などを添加しても良い。

【0226】バインダーとしては、例えば、天然あるいは合成のパラフィンワックス類、ポリアクリル酸ステアリン等の（メタ）アクリル酸長鎖アルキルエステルの重合体などが用いられ得る。

【0227】さらに、感熱転写用インキには、柔軟性付与剤、金属粉等の熱伝導性向上剤、多価アルコール等の転写性向上剤、キシレン、トルエン、クロシン、ホワイトスピリット、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、エチルシクロヘキサン、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、シクロヘキサノン等の溶剤もしくは光沢剤等を必要に応じて配合することができる。

【0228】本発明に係る加工顔料ないしカーボンブラックグラフトポリマーのその他の用途としては、特に限定されるものではないが、例えば、各種樹脂組成物、被覆組成物、インキ、感熱転写用インクリボンコート剤、磁気記録媒体用バックコート剤、静電荷現像用トナー、塗料、高抵抗かつ遮光性を必要とする材料、人工大理石、プラスチックないしゴム成形材料、遮光性繊維等の着色剤、ポリオレフィンやポリエステル等のプラスチックないしゴムの改質剤ないし充填剤、潤滑剤、トラクシ



ソンドライブ流体、電気粘性流体や非線形光学材料、電気抵抗調整、例えば帯電防止材料、複写機内の抵抗材料やPTC特性を利用した面状発熱体、半導体デバイス用封止剤などが例示できる。

#### 【0229】

【実施例】以下、本発明の実施例に基づき本発明をより詳細に説明する。特に断らない限り、部は重量部を表す。

#### 【0230】合成例1

—工程I（反応性ポリマーの合成）—

ポリステアリルメタクリレートマクロモノマー（東亜合成（株）製、MM-8SMA：トルエン溶剤含有、不揮発分50％に調整）150部、スチレン15部、イソプロペニルオキサゾリン10部、重合開始剤としてのアゾイソブチロニトリル3部を、トルエン25部に溶解させ、重合性単量体組成物を得た。

【0231】一方、攪拌機、冷却管、温度計、N<sub>2</sub>導入管及び滴下漏斗を備えたフラスコに、トルエン50部を仕込み、N<sub>2</sub>気流下に80℃に昇温しておいた。

【0232】そして、滴下漏斗に上記重合性単量体組成物を仕込み、80℃に維持しながら3時間にわたって滴下した。

【0233】更に2時間重合反応を続けた後、100℃に昇温し熟成反応を行い、冷却し不揮発分約40％の反応性基としてオキサゾリン基を有する重合体溶液（1）を得た。

【0234】—工程II（トルエン中でのカーボンブラックグラフトポリマー化）—

攪拌羽根、冷却管、温度計を備えたセパラブルフラスコに工程Iで得られた重合体溶液（1）15部、トルエン65部を仕込み、カーボンブラックSB250（デグサ（株）製）20部を加え、分散させた。

【0235】次にジルコニア製ビーズ700部をフラスコ内に仕込み、回転数700rpmで攪拌しながら、100℃で1時間グラフト化反応を行った。

【0236】反応物とジルコニア製ビーズを分離し、カーボンブラックグラフトポリマー分散液（1）（不揮発分26％）を得た。

#### 【0237】合成例2

—工程I（処理ポリマー単独品）—

合成例1の工程Iで得られた重合体溶液（1）を減圧濃縮した後、減圧乾燥器にて固形分約100％の重合体（1）を得た。

【0238】—工程II（アイソパーG中でのカーボンブラックグラフトポリマー化）合成例1の工程IIで用いたものと同様のセパラブルフラスコに、上記工程Iで得られた重合体（1）を5部、アイソパーG（エクソン化学（株）製）75部を仕込み、溶解させた後、カーボンブラックMA-8（三菱化学（株）製）20部を加え分散させた。

【0239】次にジルコニア製ビーズ700部をフラスコ内に仕込み、回転数700rpmで攪拌しながら、100℃で1時間グラフト化反応を行った。

【0240】反応物とジルコニア製ビーズを分離し、カーボンブラックグラフトポリマー分散液（2）（不揮発分30％）を得た。

#### 【0241】合成例3

合成例2の工程IIにおいて、重合体5部、溶剤（アイソパーG）75部を、重合体10部、溶剤70部と代えた以外は、合成例2と全く同様にしてカーボンブラックグラフトポリマー分散液（3）を得た。

#### 【0242】合成例4

合成例3において重合体10部、溶剤70部の代わりに重合体20部、溶剤60部と代えた以外は、合成例3と全く同様にしてカーボンブラックグラフトポリマー分散液（4）を得た。

#### 【0243】合成例5

—工程I—

合成例1の工程Iにおいてイソプロペニルオキサゾリン10部の代わりにジメチルアミノエチルメタクリレート10部とした以外は、合成例1の工程Iと全く同様の操作を行い、不揮発分40％の重合体溶液（2）を得た。

【0244】このものを減圧濃縮した後、減圧乾燥器を用いて固形分約100％の塩基性官能基としてアミノ基を有する重合体（2）を得た。

#### 【0245】—工程2—

合成例2の工程IIで用いたものと同様のセパラブルフラスコに、上記工程Iで得られた重合体（2）を2部、アイソパーG 88部を仕込み、溶解させた後、カーボンブラック10部を加え、さらにジルコニア製ビーズ700部をフラスコ内に仕込み回転数1600rpmで攪拌しながら分散させた。その後反応物とジルコニア製ビーズを分離し、黒色分散体を得た。

#### 【0246】合成例6

—工程I—

合成例5の工程Iにおいてジメチルアミノエチルメタクリレート10部の代わりにスチレン5部、メタクリル酸5部とした以外は、合成例1の工程Iと全く同様の操作を行い、不揮発分40％の重合体溶液（3）を得た。このものを減圧濃縮した後、減圧乾燥器を用い、固形分約100％の酸性官能基としてカルボキシル基を有する重合体（3）を得た。

#### 【0247】—工程II—

合成例5の工程IIにおいて重合体（2）の代わりに重合体（3）を、カーボンブラック10部の代わりに銅フタロシアニンブルー10部を加えた以外は合成例5の工程IIと全く同様の操作を行い、青色分散体を得た。

#### 【0248】合成例7

—工程I—

合成例5の工程Iにおいてジメチルアミノエチルメタク



リレート10部の代わりにブチルメタクリレート10部とした以外は、合成例1の工程Iと全く同様の操作を行い、不揮発分40%の重合体溶液(4)を得た。このものを減圧濃縮した後、減圧乾燥器を用い、固形分約100%の中性官能基としてブチルエステル基を有する重合体(4)を得た。

#### 【0249】比較合成例1

##### —工程I—

合成例1の工程Iにおいてポリステアリルメタクリレートマクロモノマー(不揮発分50%)の代わりにステアリルメタクリレートモノマー75部とした以外は、合成例1の工程Iと全く同様の操作を行いランダム共重合体溶液(1)を得た。このものを減圧濃縮した後、減圧乾燥器を用い、固形分約100%のランダム共重合体

(1)を得た。

##### 【0250】—工程II—

合成例1の工程IIと同様のセパラブルフラスコに、上記工程Iで得られたランダム共重合体(1)5部、アイソパーG 75部を仕込み、溶解させた後、カーボンブラックMA-8 20部を加え分散させた。次にジルコニア製ビーズ700部をフラスコ内に仕込み、回転数700rpmで攪拌しながら100℃にて1時間反応を行った。その後、反応物とジルコニア製ビーズを分離し、比較用カーボンブラックグラフトポリマー分散液(1)を得た。

##### 【0251】実施例1および比較例1

合成例2の工程Iで得られたBセグメントに側鎖型の結晶性ポリマーを有する重合体(1)及び比較合成例1の工程Iで得られた側鎖型結晶性ポリマー共重合体であるランダム共重合体(1)の比較を示す。

##### 【0252】—加工顔料化—

(1) 重合体(1)40部、カーボンブラックとしてMA100R(三菱化学製)20部とをラボプラストミル(東洋精機製)において100℃で1時間混練反応を行い加工顔料(1)を得た。

【0253】(2) ランダム重合体(1)40部、カーボンブラックMA100R(20部とをラボプラストミルにおいて100℃で1時間混練反応を行い比較用加工顔料(1)を得た。

##### 【0254】—性能評価—

このようにして得られた各加工顔料を1g採ってフロテスター(島津製作所(株)製)において荷重1kgにてプランジャの降下曲線を調べたところ、加工顔料(1)はシャープな融点挙動を示したが、比較用加工顔料(1)は明確な融点挙動を示さなかった。

##### 【0255】実施例2および比較例2

##### —分散体の評価I—

合成例2で得られた分散液(1)及び比較合成例1で得られた比較用分散液(1)を、スピスコーターを用いガラス基板上にスピスコートし、その表面性状を顕微鏡比較したところ、比較分散液(1)のものは、分散液(1)のものと比較してブツが多く見られた。

##### 【0256】—分散体の評価II—

B型粘度計を用いて、合成例2で得られた分散液(1)及び比較合成例1で得られた比較用分散液(1)の粘度を調べたところ、明らかに比較用分散液(1)の粘度が高かった。

##### 【0257】

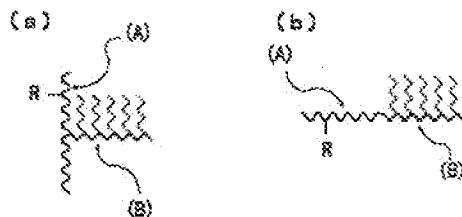
【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、飽和炭化水素系溶媒等の疎水性媒体に良好な親和性を示し、これらの媒体中に配合した場合における分散性、分散安定性が極めて良好であり、さらに例えば、これらの媒体中に配合して液体现像剤、インクジェット用インク等の記録媒体液ないし感熱転写インク等の記録媒体剤を調製した場合には、定着性、耐オフセット性、離型性、流動性、帯電立ち上り性等の諸特性の向上が期待できる加工顔料を得ることがものである。

##### 【図面の簡単な説明】

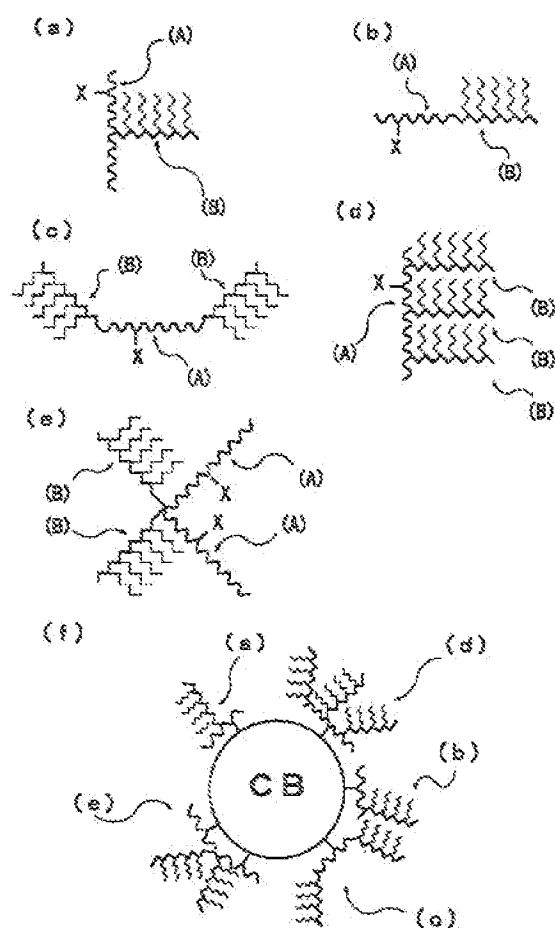
【図1】(a)～(b)は、本発明に係る加工顔料の製造方法において用いられるブロックないしグラフト型重合体の側鎖構造例を模式的に示す図である。

【図2】(a)～(e)は、本発明に係る加工顔料の製造方法の一実施態様において用いられるブロックないしグラフト型重合体の各種構造例を模式的に示す図であり、また(f)は、これらの各種のブロックないしグラフト型の重合体がカーボンブラック粒子(CB)表面へ結合した状態を模式的に示す図である。

【図1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 永島 輝久  
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社  
日本触媒内